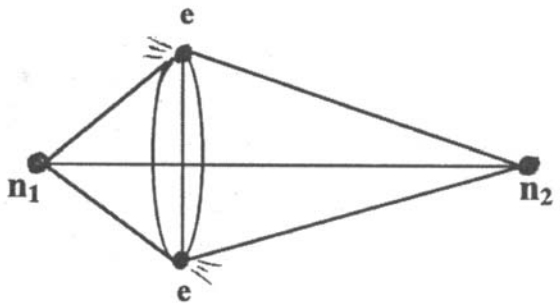
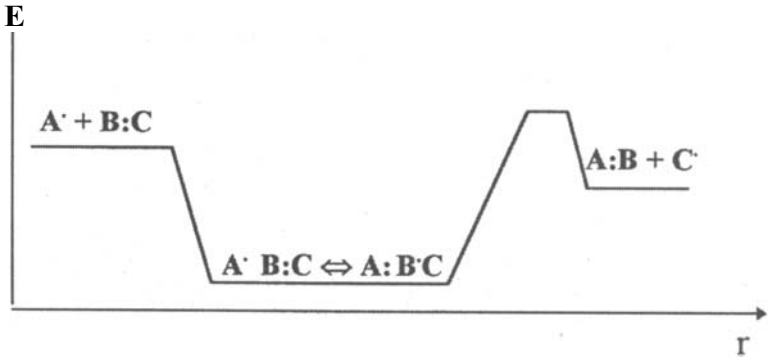
**В.Ю.Ганкин, Ю.В.Ганкин**

# Как образуется химическая связь



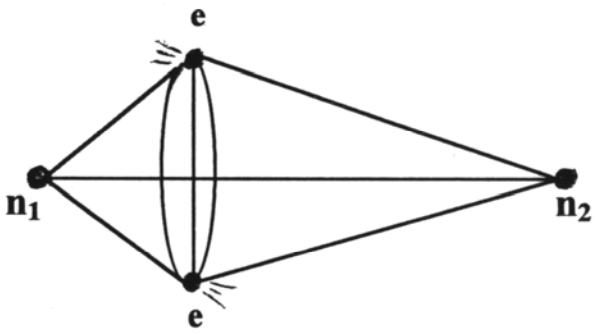

# и протекают химические реакции



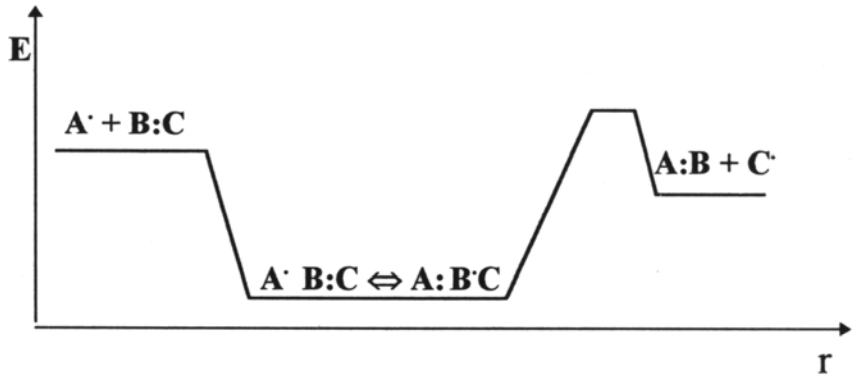

# ИТХ

**Институт Теоретической Химии**

# HOW CHEMICAL BONDS FORM




# and CHEMICAL REACTIONS PROCEED




**Victor Y. Gankin, Yuriy V. Gankin**

**ITC**
**Institute of Theoretical Chemistry**

**Boston 1998**

Авторы книги выражают благодарность активным инициаторам и участникам создания русской версии книги, прежде всего переводчику и редактору А.Е. Горштейну и Л.Н. Коломеец, а также, Я.М. Мазур и Е.Н.Семенисткой.

# Содержание

Предисловие переводчика и редактора 7
Введение 10
1. Как образуется химическая связь 15
1.1.Исторический обзор научных работ 15
1.2. Природа химической связи 29
1.2.1. Строение атома 29
1.3. Силы, связывающие атомы в молекулы 33
1.4. G-теория химической связи 35
1.5. Количественная оценка энергии химической связи 38
1.5.1. Энтальпийный вклад 38
1.5.2. Энтропийный вклад 44
1.5.3. Энергия гомоядерной ковалентной связи. 51
1.5.4. Энергия гетероядерной ковалентной связи 55
1.5.5. Энергия кратных связей 69
1.6. Заключение 72
1.7. Первое дополнение к G-теории химической связи 73
1.7.1. Правило валентности. 88
1.7.2. Донорно-акцепторные связи 90
1.7.3. Ван-дер-ваальсовы связи 95
1.8. Второе дополнение к G-теории химической связи 95
1.8.1. Реакции перехода электронов 98
1.9. Пространственное строение химических соединений 102
2. Как протекают химические реакции 106
2.1. Краткий исторический обзор 106
2.1.1. Теория активных столкновений 106
2.1.2. Теория переходного состояния 108
2.2. Теория элементарных взаимодействий 112
2.2.1. Реакции ассоциации 112
2.2.2. Реакции диссоциации 114
2.2.3. Реакции ассоциации-диссоциации 115

2.2.4. Реакции электронной изомеризации 117
2.3. Радикальные реакции 120
2.3.1. Реакции образования радикалов 120
2.3.2.Взаимодействие атомарного брома с молекулярным иодом 120
2.3.3. Взаимодействие радикала $HO^{\bullet}$ с монооксидом углерода 121
2.3.4. Взаимодействие газообразных иода и водорода 122
2.3.5.Взаимодействие дейтерия с газообразным хлороводородом 125
2.3.6. Взаимодействие водорода с кислородом 128
2.3.7. Химически активированные реакции 129
2.4 Ионные реакции 129
2.4.1. Образование ионов 129
2.4.2. Взаимодействие катионов с молекулами 130
2.4.3. Взаимодействие ионов 130
2.4.4. Взаимодействие отрицательных ионов с насыщенными молекулами (реакции нуклеофильного замещения) 132
2.5.Реакции координационно-ненасыщенных соединений 135
2.5.1. Образование координационно-ненасыщенных соединений 136
2.5.2. Реакции замещения и обмена лигандов 137
2.5.3. Реакции внедрения лиганда 141
2.5.4. Реакции восстановительного элиминирования 142
2.5.5. Окислительно-восстановительные реакции координационно-ненасыщенных соединений 142
2.6. Реакции присоединения к олефинам 143
2.7. Молекулярные реакции 145
2.8.Основные кинетические корреляции в химических реакциях 145
2.9. Общая теория катализа 150
3.Физические и химические свойства веществ 154
3.1. Физические свойства веществ 154
4.Заключение 162
4.1.Теория строения и теория химической связи 162
4.2. Теория химических реакций 166
4.3. Краткое феноменологическое объяснение строения атома, химической связи, химических реакций и катализа 174
4..3.1. Строение атома 174
4.3.2. Строение молекул 176

4.3.3. Химические реакции и катализ 178
4.4. Оценка точности расчета энергии связи молекулярного водорода 188
4.5. Еще раз о физической природе химической связи 192
4.6. Теория теплоемкости 203
4.7. Теория электронных спектров в молекуле 205
4.8. Современное состояние работ по теории химической кинетики 206
4.9. Замечания для преподавателей 214
4.10. Масса и волновые свойства частиц 216
4.11. Отдельные дополнительные замечания 228
4.12. Квантовая механика 230
4.13. Еще раз о физике 232
4.13.1. Гравитация 237
4.13 .2. Инерция 242
4.13.3.Строение элементарных частиц 251
4.13.4. Размышления о поле 255
4.14.Внутриядерные силы и переход массы в энергию 258
4.14.1.Краткий исторический анализ эволюции теоретической физики (полулирическое отступление) 266
4.15. Силы FиS (F−сила и S−энтропия) 285
4.16. О волновых свойствах микрочастиц 288
4.17. Общее заключение 295
4.17.1. Теория строения и теория химической связи 296
4.17.2. Теория химических реакций 300
4.17.3. Физическая природа химической связи 304
4.17.4. Электронные спектры молекул 305
4.17.5. Физическая природа гравитационных, инерционных, электростатических, электродинамических и сильных внутриядерных взаимодействий 306
4.17.6. Электрическая природа массы. Переход от механического к унифицированному электродинамическому описанию физической природы мира 306
4.17.7. Основные новшества в области научной методологии 312
4.17.8. Роль расчетов, гипотез и экспериментов 312
4.17.9. Об изменении химического и физического образования 314

# Предисловие переводчика и редактора

Из всех услуг, которые могут быть оказаны науке,
введение новых идей – самая важная
Дж. Дж. Томсон

Вниманию читателей предлагается русский перевод книги, которая под другим названием и в существенно более сокращенном виде небольшим тиражом впервые была опубликована в издательстве Химия, Ленинград, в 1991 году. К сожалению, нужно констатировать, что первое издание книжки осталось мало замеченным, что, скорее всего, следует соотнести с соответствующими политическими и экономическими событиями в заканчивавшем тогда свое существование Советском Союзе. Теперь (1998 год) эта книга, расширенная, дополненная и в значительной степени переосмысленная опубликована на английском языке в Соединенных Штатах Америки.

Книга необычна по многим параметрам: по своему подходу авторов к разрешению извечной химической проблемы – как в действительности возникает химическая связь, и, как и почему протекают химические реакции; по построению книги; по неожиданным, а порою и рискованным, выводам, к которым приходят авторы, обсуждая не только химические, но и фундаментальные физические проблемы. Однако не эта необычность составляет главное достоинство книги. Книгу должно поставить в ряд выдающихся событий ушедшего столетия то, что авторы рискнули посягнуть на незыблемые, казалось, каноны теоретической химии — квантовую химию, метод молекулярных орбиталей, теорию активированного комплекса. И хотя каждый химик, особенно преподающий этот предмет, сталкивался с практически непреодолимыми трудностями в объяснении целых разделов и теории строения, и химической кинетики (чего стоит, например, только проблема распределения электронов по уровням и подуровням, начиная с 4-го периода и особенно f-элементов; или механизм образования соответствующих молекулярных орбиталей; или трактовка физической сути предэкспоненциального множителя, да и энергии активации в уравнении Аррениуса), но лишь единицы позволяли себе критику в адрес квантовой химии и ее производных, не предлагая, однако, ничего взамен. В этом плане достаточно сослаться на дискуссию, развернутую в 1992-1994 году на страницах американского журнала Chemical Education, которая неоднократно упоминается в самой книге.

К чести авторов следует отнести не столько критику действующих сегодня теорий, иногда сумбурную и не всегда последовательную, сколько, самое главное, альтернативную, гораздо более простую и, как мне представляется, в основном убедительную трактовку главных химических явлений, таких как образование химической связи и механизм протекания химических превращений.

При рассмотрении строения материи авторы отказались от корпускулярно-волнового дуализма электрона на том основании, что единственным экспериментальным доказательством наличия волновых свойств у электронов явились некорректно интерпретированные опыты Дэвиссона и Джермера. Электрон авторами рассматривается как обычная материальная частица, имеющая определенную массу, соответствующие заряд и кинетическую энергию. Такой подход устраняет целый ворох трудностей и неясностей – уравнение Шредингера, не решаемое аналитически для многоэлектронных систем, не имеющее экспериментальной основы, понятие о спине электрона, эмпирические правила Паули и Хунда, предположение о гибридизации электронных облаков, идею об объединении антипараллельных электронов, безосновательное представление о существовании связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей и т.п.

Положив в основу взаимодействия в атомных и молекулярных системах законы электродинамики, авторы получили систему простых алгебраических уравнений, решение которой дало возможность определить: количество электронов, участвующих в образовании связи, выигрыш энергии, происходящий при образовании химической связи и его зависимость от первых потенциалов ионизации взаимодействующих атомов.

Новая теория химической связи объясняет, почему для термического разрыва связи нужно потратить энергии примерно в два раза больше чем выделяется в ходе ее образования. При термическом разрыве химической связи около половины потраченной энергии расходуется на увеличение энтропии связывающих электронов.

Исследуя закономерности химических превращений, авторы пришли к заключению, о том, что все химические реакции протекают по аналогичному механизму, включающему стадии ассоциации, электронной изомеризации и диссоциации. Как правило, лимитирующей является стадия диссоциации. Почти на порядок меньшая энергия активации по сравнению с энергией связи взаимодействующих молекул объясняется электронной изомеризацией, протекающей в ассоциате по примерной схеме

$$A^{\cdot}\ldots B{:}C \leftrightarrows A{:}B\ldots C^{\cdot}$$

Все выводы построены на анализе большого количества экспериментальных

данных по определению потенциалов ионизации и энергии сродства к электрону атомов; спектров атомов и соответствующих молекул; определению энергии химической связи и скорости различных химических превращений с участием насыщенных молекул, радикалов, ионов и коненсов.

Наиболее дискуссионным, на мой взгляд, является раздел посвященный электродинамическому описанию картины мира, и, в частности, трактовка понятия массы, гравитации и инерции.

Со времени издания книги в Америке прошло более 7 – ми лет. За это время авторы опубликовали более 25 работ, развивающих концепции, изложенные в Американской версии. Большая часть этих работ докладывалась на конференциях Американского Химического Общества, проходящих два раза в год.

При переводе и редактировании данной книги по предложению авторов в нее были дополнительно к американской версии включена часть из тех материалов, которые были доложены на конференциях и опубликованы в материалах конференций, и на сайте Института Теоретической Химии (www.ITChem.com) с 2000 по 2005 годы. С учетом дополнительного материала данную книгу можио считать третьим изданием книги “Новая общая теория химической связи, кинетики и катализа”, опубликованной в 1991г. в издательстве Химия, Ленинград.

Книга, конечно, не лишена недостатков. Но я не хотел бы останавливаться на них, предоставив читателям самим сделать соответствующие выводы и суждения. Приступая к переводу этой очень важной книги на русский язык, я хотел бы, в след за проф. В.И.Кузнецовым, написавшим предисловие к первому русскому её изданию, обратиться к читателям с призывом к конструктивному, непредвзятому и обстоятельному обсуждению предложенных теорий и подходов, так как «новым концепциям для их внедрения в жизнь в равной степени вредны как бездоказательное отрицание, так и простое замалчивание».

Проф. А.Е.Горштейн Факультет химии Тафтс Университет,
Мэдфорд, Массачусеттс, США

# Введение

Основные трудности в преподавании химии проистекают из-за того, что химические явления пытаются объяснить с позиций квантовой химии, которую преподавателю трудно понять и самому. Широко используемая квантовой химией система объяснений строится на понятиях, физическая природа которых далеко неоднозначна или просто неясна: электрон это частица-волна, обменная энергия, коммутация электронов, а также на ряде эмпирических правил (принцип Паули, правило Хунда, правило Клечковского, правило гибридизации), введенных исключительно для того, чтобы уложить все несоответствия в рамки теории.

В последние годы мы разрабатывали систему объяснений химических явлений, основанную на физически постижимых представлениях: *электрон представляет собой отрицательно заряженную частицу, обладающую определенной массой и определенными кинетической и потенциальной энергиями.* В отличие от объяснений, построенных на квантовой теории, мы сумели объяснить основные химические явления без использования представления о волновых свойствах микрочастиц. Созданная нами система объяснений химических явлений является логическим продолжением традиционного развития химии, которое было прервано применением квантовой химии. Эта система была опробована в ряде школ и университетов, и в настоящее время мы работаем над созданием учебников по общей и физической химии.

В процессе этой работы стало очевидным, что необходимо учебное пособие, которое могло бы служить руководством для преподавателей химии. Такая книга и предлагается читателю. В отличие от других учебников, в которых рассматриваются основные принципы химических явлений, данный учебник содержит *логическую интерпретацию физической природы химической связи и химических реакций.* Мы убеждены, что настоящая книга поможет читателю не только понять, как же образуется химическая связь и, как и почему протекает химическая реакция, но и просто и доходчиво объяснить это своим ученикам.

За годы, прошедшие с момента выхода в России первого варианта нашей книги, мировое научное сознание постепенно приходило к мысли о том, что квантовохимическая интерпретация химических явлений не позволяет понять физический смысл этих явлений. Именно поэтому в учебниках 80-х годов квантовохимическое толкование явлений химии занимает всего десятую часть объема, отводимого для этих целей учебниками 70-х годов. В результате дискуссии, развернутой на страницах *Journal of Chemical Education* в 1990–1992 гг.,

было предложено исключить квантово-химическое объяснение химических явлений из учебников и вернуться к описательной химии. И, действительно, ложные знания хуже невежества!

Идея исключения квантовой химии из химических курсов не встретила существенных возражений со стороны многих преподавателей. Большинство из них и ранее было против преподавания этого раздела из-за трудностей, как его изложения, так и восприятия учащимися. Даже сами создатели квантовой механики – основы квантовой химии (А.Эйнштейн, Н.Бор, Э.Шредингер) – не понимали физического смысла этой науки?

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

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

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

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

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

Вот почему настало время представить имеющийся в нашем распоряжении материал в качестве доступного руководства для преподавателей химии. Кроме того, имеется ряд объективных предпосылок к опубликованию предлагаемого учебника. В результате обсуждения данной проблемы более чем на 40 конференциях, а также пробного преподавания этого раздела в старших классах некоторых школ, мы пришли к заключению, что разработанное нами объяснение основных химических явлений необходимо включить во все школьные программы. Для полного понимания методологии этого объяснения и вывода соответствующих уравнений необходимо только знание математики (алгебры, геометрии и тригонометрии) в

объёме 8 – 9 класса.

. На основании дискуссий и пробного преподавания разработанной схемы мы пришли к заключению, что имеет смысл дать не один, а несколько методов объяснения химических явлений, имеющих прочную теоретическую основу. Это позволит шире использовать как жизненный и педагогический опыт учителя, так и соответствующий уровень знаний различных учащихся.

Многие преподаватели, несмотря на их согласие с критикой квантовой механики, с трудом воспринимают новые концепции именно из-за длительного применения квантовомеханических толкований химических явлений. Для сокращения индукционного периода внедрения новой системы объяснений (включающей отказ от квантовохимических объяснений) авторы пришли к заключению о пользе включения в учебник нескольких схем отказа от квантово-механических толкований.

Авторы убеждены в том, что после внимательного прочтения этой книги читатель сможет понять некорректность основанных на квантовомеханических представлениях *теории молекулярных орбиталей, теории валентных связей, теории активных столкновений и теории переходного состояния.*

В настоящем издании книги раздел посвященный теории химической связи написан практически заново, тогда как раздел «Теория химических реакций» лишь несколько расширен и дополнен. Основные литературные источники, которые мы использовали при написании книги: *A.N.Stranges*. Electrons and Valence; A Historical Review 1900–1925*; G.C.Pimental, R.D.Spratley*. Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics, (San Francisco–Cambridge–London); *N.Bohr*. Phil. Mag. 1913, V.26, p.860–877.

В первом издании книги мы попытались ответить на следующие основные вопросы.

1. Почему для разрыва химической связи с образованием двух радикалов (двух незаряженных частиц, например $Cl_2 \leftrightarrows Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$, требуется огромная энергия (~400 кДж/моль), что соответствует нагреванию до температуры около 4000°К).

2. Каким образом протекают химические реакции с разрывом связи при комнатной температуре (300 К)?

3. Почему для разрыва химической связи в ходе химической реакции требуется затратить энергию, равную всего ~ 40 кДж/моль, т.е. в 10 раз меньше, чем энергия связи?

4. Почему радикалы, ионы и координационно-ненасыщенные соединения

(коненсы) химически активны?

В ходе дальнейшей работы над новой теорией химической связи после опубликования первого издания нашей книги, нам удалось найти ответы и на следующие вопросы.

1. Какова природа электростатического вклада в энергию связи
2. Что собой представляет энтропийная составляющая энергии связи, на долю которой приходится около 50% от общей энергии связи?
3. Почему именно два (а не один, три или более) электрона принимают участие в образовании ковалентной (полярной и неполярной) связи?
4. Почему энергия полярной связи больше, чем энергия ковалентной неполярной связи?
5. Почему зависимость энергии связи от первых потенциалов ионизации для всех элементов одного периода периодической системы проходит через максимум, который приходится на середину периода (так, для элементов второго периода, максимальной энергией обладает связь C–C, тогда как энергии связей Li–Li и F–F, He–He имеют самые низкие значения)?
6. Почему кислород и фтор (и другие галогены) – сильнейшие окислители, тогда как благородные газы исключительно инертны; почему температура плавления металлической ртути так сильно отличается от таковой для всех остальных металлов?
7. Что такое донорно-акцепторная и ван-дер-ваальсова связи?
8. Почему вопреки электростатической природе химической связи экспериментально установленная зависимость энергии связи от первого потенциала ионизации (ППИ) элемента проходит через максимум?
9. Почему в то же самое время, как установлено экспериментально, зависимость длины химической связи от ППИ имеет линейный характер?
10. В чем состоит физическая природа: 1) Периодического закона, 2) правила Льюиса, 3) правила валентности, 4) правил резонанса, 5) теории отталкивания наружных электронных оболочек?

Разъяснение физической природы химической связи позволяет найти удовлетворительный ответ и на основные вопросы, которые возникли в процессе развития физики: *в чем физическая природа массы, гравитации, инерции, внутриядерных сил взаимодействия?*

Эта книга в первую очередь предназначена пытливым и энергичным преподавателям, а также ученикам и студентам, изучающим химию, как в старших классах

средней школы, так и на химических факультетах университетов и вузов. Авторы убеждены в том, что книга будет полезна всем, так или иначе соприкасающимся в работе с различными химическими проблемами, а также тем, кто просто интересуется наукой и закономерностями протекания различных природных явлений.

Особый интерес физиков должен вызвать раздел «Еще раз о физике», в котором рассматривается единство хорошо известных физических взаимодействий (единая теория поля) и переход от механического к электродинамическому описанию физической природы мира.

# 1. Как образуется химическая связь

С античных времен ученые высказывали различные предположения о том, что представляют собой окружающие их вещества. Некоторые из этих вопросов и поныне являются основными в понимании структуры веществ и природы химических явлений. Основными являются следующие вопросы:

1. Что представляет собой мельчайшая частица вещества?
2. Что удерживает эти частицы друг возле друга?
3. При каких обстоятельствах происходит разрыв химических связей в процессе превращения веществ?

## *1.1. Исторический обзор научных работ*

Впервые о природе химической связи заговорили примерно 150 лет тому назад, когда химики пришли к заключению, что молекула состоит из связанных друг с другом атомов. В первую очередь нужно было понять, не является ли сила, удерживающая атомы в молекуле, некоей третьей силой, отличной от хорошо известных с середины XVII века электрической и гравитационной сил. И. Ньютон предположил, что химическая связь имеет электростатическую природу. Роль электростатических взаимодействий в образовании химической связи была подтверждена экспериментально в начале XIX века.

В 1800 г. В. Никольсон и С. Карслайл получили кислород и водород, пропуская электрический ток через воду. Таким же путем Г.Дэви в 1807 г. выделил натрий из расплава гидроксида натрия и калий из карбоната калия. Именно поэтому Дэви считал, что силы, связывающие частицы друг с другом, являются электростатическими, а заряд на частицах появляется в результате их контакта.

Теория электрохимического дуализма (двойственности) Я.Й. Берцелиуса (1812 г.) явилась первой научной интерпретацией межатомных сил взаимодействия. Берцелиус расположил все известные к тому времени элементы в ряд в зависимости от их электростатических свойств. Он предположил, что атомы содержат заряды противоположных знаков. «Электроположительные» атомы имеют избыток положительных зарядов, а «электроотрицательные» – отрицательных. В соответствии с этой теорией соединение элемента, например меди или серы, с кислородом приводит к образованию основного оксида, например $CuO$ с остаточным положительным зарядом на атоме меди, или кислотного оксида, например $SO_2$ с остаточным отрицательным зарядом на атоме кислорода. Эти оксиды, имеющие противоположные остаточные заряды, могут

объединяться:

$$(CuO)^{+} + (SO_2)^{-} \rightarrow CuSO_4$$

Несмотря на некоторые достижения, электрохимическая теория была не в состоянии объяснить целый ряд химических явлений. Так, согласно гипотезе А. Авогадро, молекулы таких газов, как водород, кислород, хлор и некоторые другие, должны состоять из двух одинаковых атомов. Что же заставляет их удерживаться друг около друга?

Теория Берцелиуса не давала ответа на этот вопрос, поэтому Берцелиус не признавал гипотезу Авогадро. Безнадежные трудности возникли при попытке объяснить строение органических соединений с позиций электростатической теории. Синтез Т.Х. Уэллером мочевины дал мощный толчок дальнейшему развитию органической химии. Размышляя над легкостью взаимодействия положительно заряженных радикалов с сильно электроотрицательными элементами, Берцелиус пытался применить свою дуалистическую концепцию к органическим соединениям. Однако он был не в состоянии объяснить, как и почему протекают у них реакции замещения. И действительно, в случае неорганических соединений реакции замещения легко объясняются с позиций электрохимической теории. Например, в реакции:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

менее электроположительная медь замещается более электроположительным железом, которое более энергично притягивается ионом $SO_4^{2-}$. В то же время, как показали эксперименты Ж.Б. Дюма, высоко электроположительный водород легко может быть замещен сильно электроотрицательным хлором, например в реакции

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

т.е. в органических соединениях атомы могут быть замещены друг другом вне зависимости от их электрохимических свойств. Это противоречие привело к банкротству дуалистической теории. Для ее спасения Берцелиус предположил существование неких *живых* сил для объяснения особых, как он считал, свойств органических соединений.

Позднее С.Аррениус предпринял попытки объяснить возникновение химической связи с позиций электростатического взаимодействия в разработанной им теории электролитической диссоциации.

В 1881 г. Г.Гельмгольц в своей лекции, посвященной М.Фарадею, отметил, что среди химических сил взаимодействия наиболее важными являются электрические.

Обычно в литературе приводятся высказывания об электростатической природе химической связи. Однако имелись экспериментальные факты и обобщающие их правила и законы, свидетельствовавшие в пользу существования особой химической силы.

Об *особых силах* свидетельствовали практически все основные химические закономерности: закон кратных отношений, насыщаемость химической связи, а также Периодический закон Д.И. Менделеева, связывающий химические свойства элементов с их атомными весами. Само существование особых химических законов свидетельствовало о наличии особых химических сил.

Научные предпосылки, необходимые для ответа на сформулированные выше вопросы, появились только в 1911 г., после того как Э. Резерфорд опубликовал разработанную им модель атома. Группа молодых ученых, возглавляемая Резерфордом, экспериментально установила, что положительно заряженные частицы (так называемые $\alpha$-частицы, представляющие собой ядра гелия и имеющие заряд +2 и массу 4), обладающие высокой кинетической энергией, способны почти беспрепятственно проникать через тонкий слой металла (золота), помещенного на пути их движения. Лишь ничтожная часть $\alpha$ - частиц изменяет свою первоначальную траекторию, а примерно одна из $10 \cdot 10^3 – 14 \cdot 10^3$ $\alpha$-частиц даже движется в противоположном направлении. Результат этих опытов позволил предположить, что атом состоит из положительного заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Математический анализ результатов эксперимента позволил рассчитать радиус атома, заряд ядра и его массу.

В 1913 г. Н. Бор детально описал модель атома, сформулировав ряд положений, известных как постулаты Бора. Он предположил, что электрон вращается вокруг ядра по некоторой стационарной круговой орбите, не излучая и не поглощая энергии. Центробежная сила, стремящаяся оторвать электрон от ядра, компенсируется центростремительной силой кулоновского взаимодействия, обуславливая устойчивость электронной орбиты. Энергия ионизации водорода, рассчитанная по этой модели, совпала с результатами ее экспериментального определения.

В 1916 г. В. Коссель опубликовал работу, в которой он объясняет природу ионной связи на основе модели атома Резерфорда–Бора. Согласно утверждению Косселя, в ходе химической реакции электрон переходит от одного элемента к другому, в результате чего образуются положительно и отрицательно заряженные ионы, которые затем электростатически взаимодействуют, например по схеме:

$$Na – \bar{e} \rightarrow Na^+ ; Cl + \bar{e} \rightarrow Cl^- ; Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$$

Вскоре после этого, Г. Льюис опубликовал статью, в которой предложил модель атома, отличную от модели Бора. По этой модели атом представляет собой куб, в центре которого находится его ядро, а в местах пересечения ребер (в углах куба) — электроны. Было высказано предположение, что максимальное число электронов в наружном слое атома равняется восьми (в соответствии с геометрией

куба). В процессе химической реакции электроны одного атома заполняют вакантные места в углах куба другого атома. Такое предположение находится в хорошем соответствии с правилами валентности. Эта модель подтверждалась целым рядом химических экспериментов. Так, хлор способен присоединить только один электрон и один атом соответственно, тогда как инертные газы, у которых углы куба полностью заняты электронами, согласно Льюису, должны обладать абсолютной инертностью, что и наблюдается.

После опубликования в 1917 г. Льюисом его второй работы, названной им «Статический атом», среди физиков началась оживленная дискуссия, посвященная строению атома. В ходе этой дискуссии вопрос относительно природы химической связи был отодвинут на второй план. Лагерь физиков разделился на две группы: одна (Р. Малликен и др.) поддерживала идеи Бора, другая (И. Ленгмюр и др.) оставалась на стороне Льюиса.

Модель Бора базировалась на классических механике и электростатике. Ученые, поддерживающие и развивающие идеи Бора, стали известны как *физики,* тогда как поддерживающие и развивающие идеи Льюиса стали называться *химиками.* Основным аргументом физиков в пользу отстаиваемой ими модели было идеальное совпадение результатов расчета и эксперимента, выполненных для атома водорода. Причем это совпадение касалось не только энергии ионизации атома водорода, но и его спектров. Основным возражением физиков против статической модели атома было следующее: неподвижный электрон в атоме в соответствии с законом Кулона должен притянуться ядром и *прекратить, таким образом, существование атома.*

Возражения химиков против модели Бора сводились к следующему.

1. Наблюдается большое расхождение между результатами расчета по модели Бора и экспериментальными данными для атомов, содержащих больше одного электрона.

2. Количественные оценки, выполненные по модели, включая теорию валентности, были некорректны.

Главным аргументом в поддержку взглядов химиков было хорошее совпадение результатов расчета в рамках модели Льюиса и эксперимента. К чести химиков следует отметить, что они мотивированно ответили на вопросы физиков. Так, для объяснения стабильности атомов в рамках своей теории Льюис предположил, что сила взаимодействия электрон–ядро зависит от расстояния электрона от ядра, причем эта сила не подчиняется закону Кулона, а описывается другим законом, названным законом Льюиса. Согласно математической интерпретации этого закона, модель Льюиса

обладала устойчивостью.

В 1921 году И.Лэнгмюр, относивший себя к химикам, предположил, что кроме сил притяжения в атоме действуют также и силы отталкивания между электроном и ядром. Лэнгмюр тоже получил уравнение, описывающее эти силы. Любопытно отметить, что для атома водорода это уравнение трансформировалось в уравнение Бора и давало точно такие же результаты, что и модель Бора.

Льюис предположил, что главным условием образования связей является образование электронной пары (по одному электрону от каждого атома) и что основные силы взаимодействия при этом имеют магнитную природу. При построении обеих моделей (Льюиса и Бора) были использованы дополнительные предположения к классической физике, которые и были названы Бором постулатами, а Льюисом и Ленгмюром – законами. Длительная дискуссия по этому поводу лишь подтвердила тот факт, что ни одна из точек зрения не может считаться полностью достоверной. Однако эти дискуссии сыграли положительную роль, поскольку привлекли пристальное внимание ученых к проблеме строения атома и химической связи.

В 1926 г. В. Гейзенберг в Копенгагене и П. Дирак в Кэмбридже, основываясь на положениях квантовой механики, показали, что помимо кулоновских сил отталкивания электронов есть дополнительные силы, которые вносят вклад в энергию системы. Они назвали эти силы резонансными, а получаемую энергию – обменной (резонансной). Наличие этих сил хорошо поддерживало теорию Льюиса химической связи, в которой основным моментом считалось явление спаривания электронов.

В это же время (1926 г.) Э. Шредингер опубликовал уравнение, связывающее волновые свойства электрона с его корпускулярными свойствами. Это уравнение, известное как уравнение Шредингера, хорошо описывает атом водорода. С помощью этого уравнения удалось точно рассчитать потенциал ионизации и спектры атома водорода. Признание достижений Шредингера группой ученых, называющих себя физиками, было обусловлено в первую очередь тем, что уравнение включало в себя кинетическую энергию электрона. В это же время Шредингер поручил своим ученикам В. Гайтлеру и Ф. Лондону рассчитать энергию диссоциации молекулы водорода. Как известно, в молекуле водорода в отличие от атома водорода есть два электрона (по одному от каждого атома). Как оказалось, это различие настолько существенно, что для решения уравнения Шредингера необходимо было сформулировать дополнительные предположения. С этими предположениями уравнение было решено, однако вычисленная таким образом энергия связи (диссоциации) составила 70% от экспериментально найденного значения.

В 1928 г. Ф.Лондон предположил, что резонансная энергия электронов возникает в результате объединения двух электронов. Л. Полинг считал, что такое объяснение находится в хорошем соответствии с теорией Льюиса об образовании ковалентной связи. И действительно, в своей теории связи Льюис неоднократно подчеркивал определяющее значение образования электронных пар из электронов, взаимодействующих атомов. Таким образом, новый раздел физики – квантовая механика – подтвердил правильность предположений Бора и Льюиса. Неудивительно, что решение столь злободневных вопросов физики и химии способствовало признанию идей Э. Шредингера, В. Гайтлера и Ф. Лондона.

Однако наиболее важный вопрос, касающийся природы ковалентной связи и строения атома, был снят с повестки дня. Предполагалось, что все, что мы хотим узнать об атоме (и что находит экспериментальное подтверждение), может быть вычислено с помощью уравнения Шредингера. В случаях, когда невозможно воспользоваться этим уравнением (когда атом содержит более одного электрона); уравнение Шредингера имеет бесчисленное множество решений), необходимо делать дополнительные предположения, которые позволяют приблизить результаты расчета к экспериментальным данным. Таким образом, возникла новая ветвь науки, названная квантовой химией, предлагающая различные методы решения уравнения Шредингера.

В ходе распространения квантовой (математизированной) химии возникло два новых направления. Первое направление, авторами которого были Л. Полинг и Д.С. Слэтер, основывалось на том, что в молекуле атомы сохраняют свои индивидуальные свойства. Их объяснение образования связи сформулировано в хорошо известной *теории валентной связи.* Во главе второго направления стояли Ф. Хунд, Д. Леннард-Джонс, Р. Малликен, Е. Кондон, М. Борн и А. Зоммерфельд. Отправной момент этого направления состоит в том, что *электроны, образовавшие связь, принадлежат молекуле в целом, и неважно, какому атому они принадлежали до возникновения молекулы.* Это направление известно как *теория молекулярных орбиталей.*

Основная задача обоих направлений состояла в том, чтобы дать качественное объяснение химическим правилам и количественные оценки энергии связи, полярности и т.п. Такое качественное объяснение стало необходимо, поскольку компьютерное время расчета по уравнению Шредингера стремительно возрастало с увеличением числа электронов во взаимодействующих атомах.

Квантовая химия процветала с 1926 по 1980 год и давала ответы практически на все вопросы. Дух времени расцвета квантовой химии хорошо изложен в книге Д.Пиментел и Р..Спратли *«Как квантовая химия объясняет химическую связь»* МИР

Москва 1973 г. стр.21 – 23,30.31.

Сравнивая старую теорию Бора с новой квантовой механикой, Пиментель и Спратли писали: «В 1913 г. Нильс Бор предложил в качестве объяснения следующую гипотезу: он обнаружил, что спектр атома водорода можно удовлетворительно описать, если принять, что в созданном природой атоме электрон движется по некоторым специальным планетарным орбитам, угловой момент которых является целым числом, кратным величине $h/2\pi$. Такое весьма спорное предположение оказалось приемлемым, поскольку хорошо увязывалось с рядом других, а также из-за возможности сохранить, хотя бы частично, планетарную модель атома. Интересно отметить, что это предположение Бора открыло дорогу квантовой механике, несмотря на то, что почти все его детали были впоследствии опровергнуты. На основе общепринятого сейчас квантовомеханического описания атома можно перечислить следующие недостатки планетарной модели атома Бора:

- электрон *не* движется по планетарной траектории;
- предположение о том, что значения импульсов являются кратными некоторому числу, оказалось неверным;
- использованный для одноэлектронного атома водорода критерий импульса не пригоден для объяснения наблюдаемых уровней энергии любого атома с двумя или более электронами;
- модель не позволяет понять природу химической связи».

Несмотря на это Бор заслуженно занял свое место в истории, ибо он первым признал необходимость отхода от классической физики. В настоящее время разрешенные энергетические состояния атома называют *стационарными состояниями,* так, как их назвал Бор. Стационарные состояния, как и раньше, характеризуются *квантовыми числами* – целыми числами, которые позволяют передать удивительный характер спектра атома водорода. Прошло несколько десятков лет пока ограниченные возможности модели атома Бора стали общепризнанными, но вклад Бора привел к решительному отказу от представлений физики макромира.

«Наконец в 1926 г. все стало на свои места, когда Эрвин Шредингер нашел связь между стационарными состояниями Бора и наличием у электрона волновых свойств, по де Бройлю. Этот шаг в развитии квантовой механики следует рассматривать как одно из самых крупных научных достижений – достижение, которое стоит в одном ряду с вкладами Галилея, Ньютона и Максвелла. Для того чтобы понять эту связь, рассмотрим волновые свойства двух других физических систем - колеблющейся струны и вибрирующего барабана. Их тона гармонируют с музыкой атома!».

«...Это достижение было лишь началом ряда ошеломляющих успехов новой

квантовой механики. Без каких – либо модификаций квантовая механика в состоянии объяснить энергетические уровни многоэлектронных атомов. Еще важнее то, что полученные с её помощью данные количественно согласуются с известными свойствами молекул. Вычисленные значения энергий и длин связей, частот молекулярных колебаний и уровней энергии согласуются с экспериментом настолько насколько это возможно, если учесть введённые в расчет приближения и погрешности эксперимента. Прошло несколько лет после открытия уравнения Шредингера, когда выяснилось, что оно применимо к простейшим молекулам: $H_2$ и $H_2^+$.Однако, расчет более сложных молекул был невозможен из-за математических трудностей. Понадобилось вводить различные приближения, но постепенно стало очевидно, что квантовая механика в состоянии объяснить всю химию. С появлением вычислительных машин стали возможны и были проведены расчеты таких молекул, как окись углерода, метан, вода и аммиак. В принципе, если бы математические трудности не были столь велики, можно было бы предсказать любые химические изменения. Тем не менее, после появления квантовой механики теория химической связи перестала быть чисто эмпирической. Сейчас мы располагаем прочной теоретической основой, которая даёт возможность понимать и предсказывать химические явления...»

Авторы учебников для средней школы и вузов начали использовать квантово-механические представления для описания Периодического закона и природы химической связи. (Если в 1960-х годах учебники отводили для этих целей примерно 1% от общего объема, то в 1970-х годах – уже около 10.)

Разделы учебников, посвященные объяснению строения атома и химической связи, начали включать такие новые для классической химии понятия как орбитали, резонанс, гибридизация орбиталей, обменная энергия. В химических учебниках эти понятия вводились как реально существующие явления, существование которых доказано в рамках квантовой химии. Использование этих понятий при объяснении основных химических явлений явилось основной причиной широкого внедрения квантовомеханических объяснений. По мере использования этих объяснений в учебном процессе у преподавателей химии сложилось убеждение, что существование этих явлений было открыто в результате решения уравнения Шредингера. Согласно сложившемуся убеждению открытие этих явлений в рамках квантовой химии позволило химикам, и, наконец, понять и суметь объяснить ученикам как устроен атом, как образуется химическая связь и правила валентности.

Введение квантовой химии в учебные курсы сильно затрудняло преподавание химии. Золотое правило обучения гласит, что новый материал, объясняемый преподавателем,

должен всегда базироваться на знаниях, которые учащиеся приобрели в предшествующий период обучения. Квантовая же химия не опирается на полученную ранее информацию и не дает знаний для последующего процесса обучения. Так, например, просто утверждается, что природа химической связи непосредственно связана с квантово-механическим эффектом, но ни как, ни что при этом получается, не объясняется. Причем такое изложение материала не было прихотью авторов учебников, а проистекало исключительно оттого, что квантовая химия сама не отвечает на эти вопросы.

Утверждалось, что химическая связь имеет электростатическую природу. Однако при этом предполагалось, что сближение электронов приводит к дополнительному выигрышу энергии (увеличению энергии связи). Основной вклад в энергию связи, согласно квантовой химии, вносит так называемая обменная энергия. Но такие авторитеты квантовой химии, как В.А. Фок, подчеркивали, что это понятие не имеет физического смысла. Таким образом, утверждение Пиментеля и Спартли о том, что квантовая механика объясняет физическую природу химической связи, отражало лишь энтузиазм ряда химиков того времени.

Даже в 1970-х гг. ученые не пришли к мнению о том, какова же природа химической связи. Некоторые выдающиеся ученые были весьма осторожны, оценивая успехи квантовохимического толкования природы химической связи. Так, в семитомной монографии по физической химии, изданной в 1970 г., этой теме были посвящены две главы (том 5). Одна из них, написанная Г.Шаллоном, называется: *«Двухэлектронная химическая связь».* Эта глава заканчивается следующей фразой: «Мы полагаем, что мы на верном пути к действительному пониманию природы химической связи, но все еще имеется большое количество неясностей и трудных проблем, требующих разрешения, прежде чем мы сможем сказать, что мы действительно достигли этой цели».

Глава «π-Связь» была написана С.А. Коулсоном. В заключение этой главы Коулсон писал: «Обсуждение природы π-связи в этой главе показывает, что это объяснение является иллюзорным. В простейшей форме оно состоит в том, что мы объединяем вместе две известные атомные орбитали. Но затем, для сохранения идеи образования электронных пар, становится необходимым введение концепции гибридизации электронных облаков. Если мы захотим достичь лучших результатов в расчете энергии, увеличивая число функций, идея химической связи становится все менее точной и улучшение, в конце концов, приведет к разрушению стройной концепции, с которой мы начинали…».

В первом издании учебника по квантовой химии (Ira N. Levine QUANTUM CHEMISTRY 1970 стр.609) написано: что широко используемые в учебниках такие понятия как резонананс, гибридизация, обмен, и даже орбитали не существуют как

реальные физические явления. Эти понятия являются артефактами. Они были введены лишь для названия приближений используемых в квантовохимических расчетах

В разделе, посвященному достижениям квантовой химии, выяснение физической природы химической связи даже не упоминается. В главе «Будущее квантовой химии» говорится:

«… в настоящее время только небольшая часть важных химических проблем удалось решить с помощью квантовой механики, однако это направление имеет блестящие перспективы»

«...Согласно Парру мы подошли вплотную к точному описанию электронной структуры молекул»

«Скорая практическая реализация этих перспектив обусловлена бурным развитием вычислительной техники»

На протяжении прошедших 30 лет скорость быстродействия компьютеров возрасла в $10^4$ раз, но практически ничего нового не было сделано для количественного описания электронной структуры молекул. Более того, ученый мир постепенно пришел к заключению, что главная теория квантовой химии – метод молекулярных орбиталей – оказалась *«плохой теорией, коллекцией целого ряда противоречащих друг другу предположений»* (Р. Вудворд и Р. Хофман).

Как, например, правило валентности объясняется в рамках квантовой химии? В.Гайтлер и Ф.Лондон предположили, что валентность элементов определяется числом неспаренных электронов в наружном слое каждого атома. Выигрыш в энергии при соединении атомов друг с другом является результатом образования электронной пары из электронов с противоположными спинами. Правило валентности и эмпирический принцип Паули устанавливают, что *s*-, *p*- и *d*-орбитали не могут иметь более 2, 6 и 10 электронов соответственно. Электронные оболочки (подуровни энергии) образуют соответствующий слой. Первый энергетический слой содержит один подуровень энергии *s* и обозначается как 1*s*, второй — $2s$ и $2p$, третий — $3s$, $3p$ и $3d$, и т.д. Таким образом, в первом квантовом слое (или в первом периоде) может быть только два электрона и соответственно два элемента. Во втором слое (или втором периоде) — 8 электронов ($2s^2\ 2p^6$) и 8 элементов; в третьем — 18 электронов ($3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$) и 18 элементов.

После этого вступления посмотрим, как, согласно этому правилу, электроны заполняют соответствующие уровни и подуровни энергии. Гелий ($1s^2$) и литий ($1s^2\ 2s^1$) ему хорошо подчиняются. Однако, начиная с бериллия, строгость принципа нарушается. Действительно, согласно правилу, структура бериллия должна быть $1s^2\ \ 2s^2$,

т.е. во внешнем электронном слое атома бериллия, а именно он определяет химические свойства элемента, не содержится неспаренных электронов. Однако хорошо известно, что в химических соединениях бериллий имеет валентность 2, т.е. он должен иметь снаружи два электрона. Тогда нужно предположить, что строение его внешнего электронного слоя должно быть $2s^1\ 2p^1$. Это несоответствие между начальными предпосылками и реальной картиной потребовало введения предположения о том, что при образовании связи атом Be, например, переходит в так называемое возбужденное состояние. Для перевода атома бериллия в возбужденное состояние необходимо ~ 30 кДж/моль, каким образом это происходит, не объясняется.

Рассмотрим теперь бор. В соответствии с правилом, внешний электронный слой бора должен иметь строение $2s^2 2p^1$ и соответственно валентность 1. Однако известно, что для бора характерна валентность 3, т.е. нужно предположить, что при возбуждении атома бора возникнет структура $2s^1\ 2p^2$, причем, в состоянии *p* оба электрона должны быть неспаренными. Поэтому было сформулировано так называемое *правило Хунда.* А процесс перехода электронов из одного состояния (например, *s*) в другое (например, *p*) назвали гибридизацией. Правило Хунда и явление гибридизации используют для объяснения валентности углерода 4 ($2s^1 2p^3$), ибо в нормальном состоянии его структура $2s^2\ 2p^2$. Те же рассуждения касаются N, O и других атомов.

Вызывает удивление то обстоятельство, что правило Хунда, хотя и объясняющее правило валентности, находится в противоречии с физической природой химической связи, согласно которой выигрыш в энергии происходит тогда, когда объединяются электроны с противоположными спинами. Аналогичные несоответствия наблюдаются при рассмотрении электронной структуры и валентности элементов третьего периода. Как видно, дополнительные предположения вместе с правилом Хунда часто находятся в явном противоречии с основным принципом Гайтлера и Лондона.

В пятом издании учебника по квантовой химии (*Ira N. Levine QUANTUM CHEMISTRY 2004*) в разделе посвященном достижениям квантовой химии выяснение физической природы химической связи также не упоминается. В тексте же на стр. 387 указывается, что «согласно результатам последних работ Бадера $H_2^+$ и $H_2$ являются атипичными молекулами...» и что «дальнейшие исследования необходимы для выяснения физической природы химической связи» И на стр.410 мы читаем: «...Колос и Вольневич рассчитали энергию связи в молекуле водорода [W. Kolos et al., J. Chem. Phys., 84, 3278 (1986); L. Wolniewicz, J. Chem. Phys., 99, 1851 (1993)].Рассчитанное значение энергии связи отличалось от определенного экспериментально только в 7-ой

значащей цифре. Их волновая функция неотличима от реальной, однако, сложность этой функции не позволяет сделать каких либо выводов о физической природе химической связи». Из текста книги и публикуемых до настоящего времени работ следует, что, по крайней мере, до 2005 года химики теоретики, объясняющие химические явления в рамках квантовой химии, спорят о том, за счёт уменьшения какой энергии (потенциальной или кинетической) образуется химическая связь в молекуле водорода.

В главе «Будущее квантовой химии» говорится:

«… в настоящее время только небольшая часть важных химических проблем удалось решить с помощью квантовой механики, однако это направление имеет блестящие перспективы»

«Скорая практическая реализация этих перспектив обусловлена бурным развитием вычислительной техники»

Высказывание Парра, приведенное выше, о том, что «мы подошли вплотную к точному описанию электронной структуры молекул» даже не упоминается.

В 1986–1987 годах нами были опубликованы две работы, в которых предлагались новые объяснения процесса образования химической связи и протекания химической реакции. В этих работах показаны также несоответствия, имеющие место при объяснении химических явлений в рамках квантовой химии. Кроме того, показано, что идеальные совпадения квантово-химических расчетов с экспериментальными данными (расчет энергии связи и абсолютной скорости химического превращения) говорят не о корректности теории, а о неограниченных подгоночных расчетных возможностях квантовой химии. Эти работы были впоследствии доложены на международном конгрессе по теоретической органической химии (Будапешт, 1987 г.).

В 1991 г. книга под названием *«Новая теория химической связи и химической кинетики и катализа»* была издана на русском языке, а в 1992 г. – на английском. Однако эти книги практически остались незамеченными. Помимо основной причины такого отношения – всеобщей тенденции избегать чего бы то ни было нового – была и другая причина: большинство наших работ по этой тематике (более 30) после 2-х летних безуспешных попыток публикации в академических журналах, таких как ДАН и ЖОХ было задепонировано в ЦСИФ ЦНИИТЭНефтехим в 1982г. и опубликовано, в нерефирируемых журналом Chem. Abstr. , источниках в 1986 и 1988г.

Наиболее важным событием (отказ научной общественности от метода молекулярных орбиталей) стала дискуссия 1990–1992 годов на страницах журнала по химическому образованию (Journal of Chemical Education), которая началась бескомпромиссной статьей Д. Огильвэ (*J.Ogilvie*//J.Chem. Edu. 1990, V.67, p. 280) и

закончилась статьей патриарха теоретической химии XX столетия, дважды лауреата Нобелевской премии Л. Полинга (J.Chem. Educ., 1992, V.69, p. 601).

Огильвэ писал: «Каково положение с теорией химической связи в 1990 г.? Мы знаем, что это не палка между двумя шариками, как химики–органики изображали ее в XIX веке. И это, конечно, не орбитали. Если мы знаем, что не является химической связью, можем ли сказать, что собой представляет химическая связь? Конечно, в общих чертах мы знаем, что в основе химической связи лежат электрические силы, порождаемые малыми заряженными частицами, которые взаимодействуют по коммутационному закону...».

Далее Огильвэ предлагает: «Качественное объяснение строения молекул и закономерностей протекания реакций с помощью метода молекулярных орбиталей и ему подобных является абсурдом и, следовательно, этот метод должен быть полностью изъят из употребления. Вместо этого усилия преподавателей химии должны быть сосредоточены на демонстрации свойств различных реальных химических веществ, что и составляет химию».

Как видно из утверждений Огильвэ, 20-летние усилия в развитии новой концепции не дали ничего кроме замены термина *«обменная энергия»* на *«коммутацию электронов».* Статью для журнала «Chemical Education" Полинг заканчивал так: «Концепция химической связи является наиболее важной концепцией химии. Ее развитие на протяжении последних 150 лет, несомненно, является одним из наиболее выдающихся триумфов человеческого интеллекта. Я не сомневаюсь в том, что вряд ли отыщется хотя бы один химик во всем мире, который не использовал эту концепцию. Современная наука и технология достигли такого уровня потому, что существует эта концепция...».

«Действительно огромный вклад в развитие учения о химической связи внесли выдающиеся химики XIX века: Берцелиус, Бутлеров, Франкланд, Купер, Кекуле, Вант–Гофф и Ле Бель. Льюис и Ленгмюр многое сделали для развития этого учения в период с 1916 по 1920 годы...».

«Я согласен с Огильвэ. Некоторые теории, особенно метод молекулярных орбиталей, должны быть изъяты из обращения. Но, с моей точки зрения, концепция о химической связи совместно с последними достижениями должна быть включена в учебные курсы наряду с небольшим разделом хорошо изложенной описательной химии. На протяжении последних лет появилось больше информации, как экспериментальной, так и теоретической, относительно молекул и кристаллов. И эта информация отнюдь не уменьшила наших знаний о химической связи. Я вполне

удовлетворен тем, что в 1992 г. концепция о химической связи все еще жива и благоденствует».

Таким образом, и Огильвэ, и Полинг в своих статьях настаивали на том, что квантовая химия должна быть исключена из учебной литературы по химии.

Действительно, в 1990-е годы настало время для разрешения проблемы изъятия квантовой химии из учебников и включения в них понятных теорий, объясняющих основные химические явления, как в научном, так и в практическом (в том числе и педагогическом) аспектах.

В 1990г. Американское Химическое Общество создало рабочую группу, задачей которой было обобщить результаты 30 - летней дискуссии посвященной химическому образованию. В 1991г. председатель рабочей группы Джеймс Спенсер опубликовал в журнале Химическое образование (JCE No. 3 p.182) заключение, к которому пришла рабочая группа в результате работы.

Основным выводом, сделанным рабочей группой было признание того, что квантовохимические объяснения химических явлений следует исключить из учебников, т.к. они недоступны для понимания. Рабочая группа признала необходимым форсировать создание альтернативных учебников, в которых объяснения химических явлений доступны для понимания.

В 1994г. Р. Гиллеспи, Д. Итон, Д. Хампрей и Е. Робинсон опубликовали учебник по химии «Атомы, молекулы и реакции», в котором количество страниц посвященных квантовомеханическим объяснениям было в четыре раза меньше чем в традиционных учебниках, издававшихся с 1970 по 1990г.

В 1996г. Д. Спенсер, Г. Боднер и Л. Ричард опубликовали учебник по химии « Структура и динамика», в котором количество страниц, посвященных квантовомеханическим объяснениям, было уже в 12 раз меньше, чем в традиционных учебниках. Из 800 страниц текста этим объяснениям было уделено лишь 5 страниц.

В этих учебниках было показано, что замена квантовомеханических объяснений на традиционные для классической (доквантовой) химии - феноменологические, не только возможна, но и целесообразна.

В качестве примера в учебниках приводится объяснение строения электронных оболочек атомов на основе экспериментальных данных по фотоэлектронной спектроскопии. Во введениях к учебникам подчеркивается, что это объяснение дает студентам более правильное с научной точки зрения основание для понимания электронного строения атомов, чем абстрактное квантовое число.

## 1.2. *Природа химической связи*

### *1.2.1. Строение атома*

Действительно, как же устроен атом? Резерфорд установил, что положительный заряд атома сосредоточен в его ядре. Давайте посмотрим, каким образом Резерфорду и его сотрудникам удалось оценить заряд и размеры ядра. Помощники Резерфорда (Г.Гейгер и Э.Марсден) бомбардировали α-частицами (которые имели высокую кинетическую энергию, заряд +2, массу 4) тонкую золотую (атомный вес 197) фольгу. Более 99,99% всех α-частиц пролетали сквозь золотую пластину (фольгу), не изменяя прямолинейной траектории полета, которая была видна по засвеченному следу (треку) на фотографической пластинке. Траектория примерно 0,01% α-частиц за фольгой отклонялась от прямой. Еще меньшее количество их оказывалось отброшенным от фольги почти на 180°, т.е. назад. Такое поведение α-частиц свидетельствовало о том, что они наталкивались на какую-то весьма малую, но более массивную, чем сами α-частицы, преграду, тоже имеющую положительный заряд. Эту преграду Резерфорд назвал ядром атома, в котором сосредоточена практически вся масса атома и весь положительный заряд. Резерфорд предположил, что ядро атома окружено электронами, заряд и масса которых были к тому времени уже известны благодаря работам Д. Томсона.

Электроны притягиваются к ядру за счет электростатических сил взаимодействия. Однако электроны не падают на ядро, поскольку вращаются вокруг него с определенной скоростью, т.е. имеют определенную кинетическую энергию. Взаимоотношение этих двух сил — центростремительной $F_{цс}$ и центробежной $F_{цб}$, стремящейся оторвать электрон от ядра, описывается так называемой теоремой вириала. В простейшем виде доказательство теоремы состоит в следующем: электрон находится на определенном расстоянии от ядра потому, так как обе силы – центростремительная и центробежная – уравновешивают друг друга, т.е. $F_{цс} = F_{цб}$.

Из механики известно, что если вращать шарик, закрепленный на веревке, вокруг фиксированного центра, то шарик под действием центробежной силы будет стремиться оторваться от центра, но противоположно направленная сила, действующая вдоль веревки ($F_{цс}$), будет удерживать шарик на орбите.

Центростремительная сила описывается уравнением:

$$F_{цс} = Ze / R^2 \qquad (1)$$

где $Z$ – положительный заряд ядра; $e$ – заряд электрона; $R$ – расстояние электрона от ядра или радиус электронной орбиты.

Центробежная сила описывается уравнением:

$$F_{\text{цб}} = mV^2 / R \qquad (2)$$

где $m$ – масса *электрона,* $V$ *– скорость его вращения.*

Поскольку $F_{цс} = F_{\text{цб}}$, то из уравнений (1) и (2) получаем

$$Ze / R = mV^2 \qquad (3)$$

описывающие условие устойчивости электронной орбиты, или теорему вириала.

Из механики известно, что кинетическая энергия $T$ некоторого тела с массой $m$ и скоростью $V$ описывается уравнением:

$$T = mV^2 / 2 \qquad (4)$$

Потенциальная энергия взаимодействия $E$ двух заряженных частиц (с зарядами $Z$ и $e$), находящихся на расстоянии $R$ друг от друга, описывается уравнением:

$$\text{E} = \int_0^R (Ze / 2R)dR = 2Ze / R \qquad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует, что

$$|E| = 2T \qquad (6)$$

или, другими словами, в условиях равновесия действующих электрических и механических сил кинетическая энергия системы равна половине абсолютного значения ее потенциальной энергии. Полная энергия системы (в данном случае энергия атома $E_{\text{a}}$), равна сумме потенциальной и кинетической энергий. (Сама энергия не может быть отрицательной. Здесь речь идет о соотношении потенциальной и кинетической энергии системы.)

$$E_{\text{a}} = -E + T = -Ze/R + mV^2/2 = Ze^2/2R \qquad (7)$$

Теперь давайте посмотрим, какова зависимость между зарядом ядра и энергией системы для водородоподобных атомов (содержат один электрон, заряды ядра разные), найденная экспериментально и теоретически (расчетным путем). Эти данные приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Энергия ионизации водородоподобных атомов**

| Заряд ядра | Энергия ионизации, кДж/моль | | Расхождение между расчетным и экспериментальным значениями | |
|---|---|---|---|---|
| | расчет. | эксперимент. | кДж / моль | % |
| 1 | 1311,6 | 1311,6 | 0 | 0 |
| 2 | 5246 | 5241 | –5 | 0,1 |
| 3 | 11 804 | 11796 | –8 | 0,01 |
| 4 | 20986 | 20983 | –3 | 0,01 |
| 5 | 32790 | 32783 | –7 | 0,001 |
| 6 | 47218 | 47234 | –16 | 0,03 |
| 7 | 64284 | 64275 | –9 | 0,01 |
| 8 | 83942 | 83967 | + 25 | 0,03 |

Экспериментально найденная зависимость энергии ионизации атома от заряда ядра хорошо описывается уравнением:

$$E_Z = E_H Z^2 \qquad (8)$$

где $E_z$ – энергия ионизации водородоподобного атома с зарядом ядра $Z$; $E_н$ – энергия ионизации атома водорода.

Как следует из данных табл. 1, расхождение между расчетным и найденным экспериментально значениями энергии ионизации, не превышает 0,1%. Таким образом, энергия ионизации водородоподобных атомов пропорциональна квадрату заряда ядра. Из теоремы вириала следует, что энергия системы пропорциональна произведению зарядов ядра и электрона, а в соответствии с уравнением (8) мы можем записать, что

$$E_Z = Ze/2R \qquad (9)$$

т.е. энергия системы пропорциональна заряду ядра атома в первой степени.

Поскольку речь идет об одной и той же энергии системы, то из кажущего несоответствия – пропорциональности энергии квадрату заряда ядра (эксперимент; уравнение (8)) и первой степени этого же заряда (терема вириала; уравнение (9)) – можно сделать вывод, что при увеличении заряда ядра пропорционально уменьшается радиус атома. Теорема вириала была выведена из предположения о том, что в атоме действуют только известные механические (центробежная) и электростатическая силы. Тот факт, что энергия атома зависит только от взаимодействующих зарядов (от заряда ядра, в частности),

свидетельствует о том, что в атоме действительно действуют только электрические, кулоновские силы.

Квадратичная зависимость очевидна. Известно, что энергия притяжения (потенциальная энергия) между двумя зарядами пропорциональна произведению этих зарядов (или квадрату заряда в случае их идентичности) и обратно пропорциональна расстоянию между ними.

В атомных системах при увеличении заряда ядра расстояния между ядрами и электронами пропорционально уменьшаются. Такая зависимость приводит к непропорциональному увеличению потенциальной энергии при увеличении заряда ядра.

Теорема вириала позволяет оценить расстояние между электроном и ядром, т.е. радиус атома. Для одноэлектронных атомов эта оценка может быть сделана исходя из того, что в соответствии с этой теоремой кинетическая энергия системы равна половине абсолютного значения потенциальной энергии. Именно поэтому достаточно просто измерить потенциальную энергию электрона. Если поместить атом в электростатическое поле и сообщить ему количество энергии, необходимое для отрыва электрона от ядра, в системе возникнет направленное движение электронов, т.е. электрический ток, который легко и точно может быть измерен. Минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от ядра атома, называется энергией ионизации или потенциалом ионизации (ПИ).

Поскольку все атомы, кроме атома водорода, имеют более одного электрона, то различают первый, второй и т.д. потенциалы ионизации. Ясно, что второй потенциал ионизации для одного и того же атома будет несравненно больше первого, так как электрон приходится отрывать от положительно заряженного иона. Таким образом, первый потенциал ионизации (ППИ) действительно соответствует минимальной энергии.

Потенциальная энергия электрона $E$ равна удвоенному потенциалу ионизации:

$$E = 2\text{ППИ}$$

Для атома водорода $E = 2 \cdot 1311{,}6 \approx 2623$ кДж/моль, или в расчете на один атом

$$E = 2623 : (6{,}02 \cdot 10^{23}) = 435 \cdot 10^{-23} \text{ кДж/моль}$$

$$R = \frac{Ze}{2E 4\pi E_0} = \frac{(1{,}602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot (9{,}48 \cdot 10^4)}{4\pi \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 435^{-23} \cdot 10^3} = 5{,}28 \cdot 10^{-11} = 0{,}528 \text{ Å}$$

где $E_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная;

$10^3$ — переход от кДж к Дж; заряд в квадрате, так как протон и электрон имеют одинаковые абсолютные значения заряда.

В наших расчетах мы не прибегали ни к каким предположениям относительно особых свойств электрона, а исходили исключительно из уравнений, описывающих энергетические взаимодействия в системе.

Размер атомного ядра составляет примерно $10^{-4}$нм. Представить себе соотношение размеров ядра и атома можно, если предположить, что ядро имеет размер шарика для пинг-понга (примерно 5 см в диаметре), тогда атом будет иметь размеры, близкие к размерам стадиона в Лужниках.

## *1.3. Силы, связывающие атомы в молекулы*

Какие силы действительно удерживают атомы в молекуле друг возле друга, если для распада молекулы на нейтральные атомы ее нужно нагреть примерно до 4000 К? С какими основными проблемами мы сталкиваемся при попытке найти ответ на этот вопрос, который волнует химиков всего мира и по сей день?

Рассмотрим эти проблемы более детально. На основании сформулированных нами представлений о строении атома может быть предложена исключительно простая модель молекулы водорода – два протона (по одному в каждом ядре) и два электрона (рис. 1).

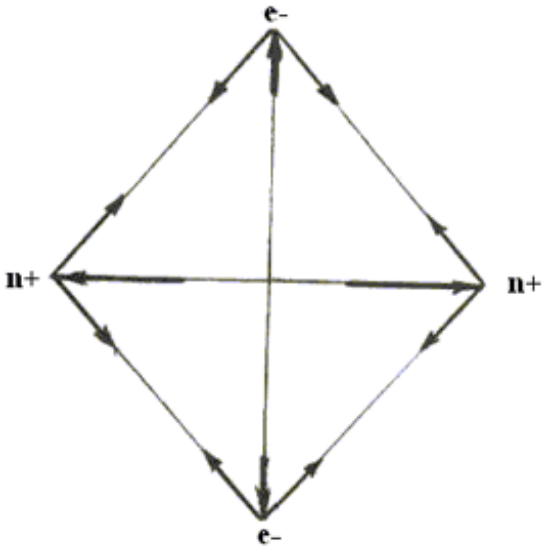



**Рис 1. Простая модель молекулы водорода**

В соответствии с этой моделью положительно заряженные ядра притягивают к себе электроны, находящиеся в поле действия обоих ядер. Одновременно действуют и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами. Из экспериментов известно, что при образовании любой связи происходит выделение энергии. Таким образом, если связь образовалась, то, следовательно, силы притяжения в молекуле

должны превалировать над силами отталкивания.

Однако расчеты, выполненные на основе экспериментального определения таких параметров, как потенциал ионизации, сродство к электрону (энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому), длина связи (расстояние между центрами взаимодействующих атомов), находятся в явном противоречии с этой простой схемой. Поскольку сродство атома водорода к электрону (СЭ) равно 72 кДж/моль, то энергия преодоления сил притяжения электронов ядрами не должна превышать 2СЭ, т.е. 144 кДж/моль. Однако для того чтобы разрушить молекулу водорода, нужно затратить энергию равную 432 кДж/моль. Эти расхождения между расчетом и экспериментом в действительности будут еще больше, если учесть силы отталкивания между ядрами. Из экспериментов по измерению магнитного момента молекулы водорода известно, что расстояние между двумя ядрами в молекуле водорода равно 0,074 нм. С учетом этого расстояния силы отталкивания ядер (потенциальное, кулоновское взаимодействие) составят 1877 кДж/моль. При образовании молекулы водорода необходимо преодолеть эти силы отталкивания. В соответствии с теоремой вириала, энергия, необходимая для разрушения молекулы водорода, должна быть равна половине потенциальной энергии, т.е. 1877:2 ≈ 939 кДж/моль. Таким образом, при образовании молекулы водорода выигрыш в энергии составит 939 + 432 = 1371 кДж/моль, тогда как из модели (см. рис. 1) следует, что максимальный выигрыш энергии равен 144 кДж/моль, что составляет всего 10,5% от экспериментально найденного. Таким образом, можно сделать вывод, что по этой модели химическая связь в молекуле водорода не может образоваться. Мы снова не получили ответа на вопрос: К*акие же силы удерживают атомы в молекуле?*

Серьезные противоречия возникают, при попытке найти ответ на следующий вопрос: *Каким образом энергия, соответствующая разрыву связи, передается молекуле?*

Как уже отмечалось, для разрыва химической связи нужно сообщить энергию системе. Если предположить, что энергия связи соизмерима с энергией электронов, то следует ожидать изменения их энергии, как при возникновении молекулы, так и при ее разрушении. Даже такое простое объяснение находится в противоречии с экспериментальными данными, лежащими в основе квантовой механики (спектр атома водорода).

Экспериментально найденная энергия связи в молекуле водорода равна 432 кДж/моль. Следовательно, при разрыве связи, т.е. при затрате такого количества энергии, энергия электронов в атомах должна увеличиться на 432 кДж/моль. Однако в соответствии со спектральными данными атомов электроны могут поглощать порцию энергии только

более 1000 кДж/моль (~166 • $10^{-23}$ кДж/электрон). Кроме того, некоторые экспериментальные факты не только не получают объяснения в рамках электростатической модели, но и находятся с ней в явном противоречии. Например, химическая связь, как правило, образуется с участием двух электронов. Если электроны действительно объединяются, то почему всегда 2 (не 1 и не 3)? Далее, все электростатические характеристики атомов (ППИ, электроотрицательность, сродство к электрону) возрастают по периоду слева направо (т.е. от первой группы Периодической системы элементов), тогда как зависимость энергии связи M–M (M – любой элемент) от первого потенциала ионизации, найденная экспериментально, в том же направлении проходит через максимум. Причем максимальное значение вершины параболы, как правило, приходится на середину периода. В то же время длина связи по периоду уменьшается.

Вопрос о природе химической связи остается открытым не только с позиций химии, но и с точки зрения физики, как и вопрос о наличии некоей третьей силы.

## *1.4. G-теория химической связи*

Ответ на вопрос, какова же действительно физическая природа химической связи, дает теория названная нами G-теорией. Авторы назвали так эту теорию, потому что буквой G обозначается свободная энергия Гиббса (Gibbs), которая использована для объяснения природы химической связи.

Итак, основными аспектами G-теории химической связи являются учет изменения свободной энергии ($\Delta G$) при образовании молекулы и существенный вклад электронной энтропии в энергию химической связи. Из термодинамики известно, что изменение свободной энергии в процессе описывается уравнением:

$$\Delta_T G^\circ = \Delta_T H^\circ - T\Delta_T S^\circ \qquad (11)$$

где $\Delta_T H^\circ$ и $\Delta_T S^\circ$ — изменение энтальпии и энтропии в этом процессе соответственно; $T$ — абсолютная температура процесса.

Как было отмечено, энергия водородоподобных атомов описывается уравнением (9). С увеличением заряда ядра электронная энергия атома увеличивается пропорционально квадрату заряда ядра. Теперь представим себе, как будет изменяться энергия системы, если мы попытаемся объединить два самостоятельных ядра атомов водорода в одно ядро, а электроны будут вращаться на соответствующей орбите вокруг объединенного ядра. В действительности объединение ядер невозможно осуществить в обычных условиях, так как при их сближении на определенное расстояние силы отталкивания, а соответственно, и потенциальная энергия

$$E = Z_1 Z_2 / R$$

будут возрастать до бесконечности.

Когда объединяются два атома водорода, то получается атом гелия, энергию которого можно определить экспериментально. Теперь давайте рассчитаем выигрыш энергии в этом процессе. Согласно экспериментальным данным, потенциальная энергия атома гелия (удвоенная сумма первого и второго потенциалов ионизации) составляет 15215 кДж/моль, а двух атомов водорода (см. табл.1) 5246 кДж/моль. Таким образом, разница в энергиях, равная 15215 - 5246 = ~9970 кДж/моль, и должна составлять выигрыш в энергии при объединении двух атомов водорода.

В табл.2 приведены данные расчета выигрыша энергии при предполагаемом объединении 3, 4, 5 и 6 атомов водорода с образованием соответственно Li, Be, B и C.

**Таблица 2. Рассчитанные значения энергии электронов при объединении атомов водорода**

| Элемент | Заряд ядра | Потенциальная энергия электронов, кДж/моль | Выигрыш в энергии, в кДж/моль | |
|---|---|---|---|---|
| | | | суммарный | на один атом водорода |
| H | 1 | 2623 | 0 | 0 |
| He | 2 | 15215 | 9970 | 4985 |
| Li | 3 | 39257 | 34011 | 11337 |
| Be | 4 | 76936 | 66444 | 16611 |
| B | 5 | 129312 | 116197 | 23239 |
| C | 6 | 198 522 | 182784 | 30464 |

Потенциальную энергию рассчитывали по формуле:

$$U_{\text{эл}} = = 2\sum_{i=1}^{n} \text{ПП}i \qquad (12)$$

где $\text{ПИ}_i = \text{ППИ}$ (в данном случае = 1, 2, 6),

а выигрыш в энергии равен:

$$\Delta U = U_{\text{эл}} - nU_{\text{H}} \qquad (13)$$

где $U_{\text{H}} = 2623$ кДж/моль — удвоенный потенциал ионизации водорода.

В чем же состоит физическая природа наблюдаемого явления – выигрыша энергии? Почему всегда энергия объединенных атомов меньше энергии первоначальных (исходных) атомов?

Выигрыш в энергии обусловлен тем, что энергия электронов в атоме пропорциональна квадрату заряда ядра. Когда ядра объединяются, электроны начинают вращаться вокруг объединенного ядра, заряд которого определяется суммой зарядов ядер каждого из объединенных атомов. Расчеты показывают, что выигрыш в энергии для системы из двух протонов и двух вращающихся вокруг них электронов без учета сил отталкивания может достигать 9970 кДж/моль.

В молекуле водорода ядра находятся на расстоянии 0,074 нм, как уже отмечалось ранее, и энергия отталкивания между одноименно заряженными частицами на таком расстоянии составляет примерно 1800 кДж/моль. Тогда с учетом отталкивания выигрыш в потенциальной энергии составит 9970 – 1800 = 8170 кДж/моль.

Молекулу водорода можно рассматривать как некий промежуточный продукт между двумя исходными атомами водорода и конечным атомом гелия, который получается при объединении ядер атомов водорода. Если каждый из электронов в атомах водорода вращается вокруг ядра с зарядом +1, а в атоме гелия оба электрона вращаются вокруг ядра с зарядом +2, то в молекуле водорода оба электрона вращаются вокруг ядра, заряд которого больше +1, но меньше +2. Соответственно выигрыш в энергии будет меньше, чем 8170/2 кДж/моль, но может быть соизмерим с энергией связи в молекуле водорода (432 кДж/моль).

Когда молекула образовалась, электроны начинают вращаться в электрическом поле, создаваемом зарядом, который больше заряда ядра каждого из индивидуальных атомов, образующих данную молекулу. Выигрыш в энергии в процессе образования молекулы (энтальпийный фактор) обусловлен тем, как уже отмечалось неоднократно ранее, что энергия электронов пропорциональна квадрату заряда ядра, вокруг которого вращаются электроны. Этот вклад в энергию может быть условно назван *вкладом за счет концентрации положительного заряда***.** Второй вклад в энергию связи обусловлен сродством атомов к электрону. На рис. 2 показана зависимость сродства к электрону ($E_{ср}$) от эффективного заряда ядра (расчетная и экспериментальная).

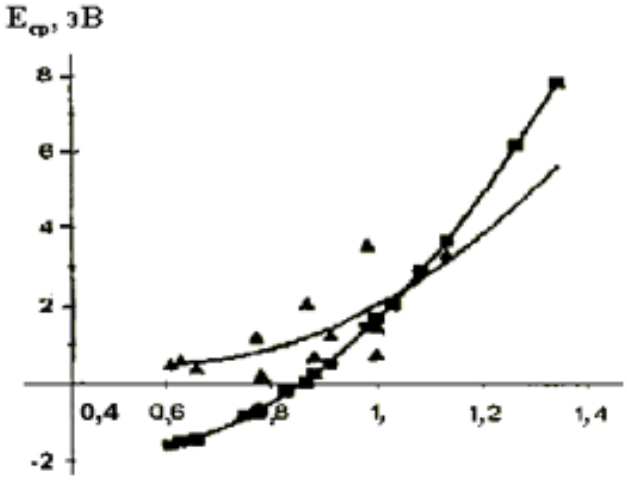



**Рис. 2. Зависимость сродства к электрону для водородоподобных атомов от эффективного заряда ядра:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

Как видно из рисунка, экспериментальные данные достаточно удовлетворительно соответствуют теоретически рассчитанным по уравнению:

$$E_{\text{ср}} = 2 \cdot 13{,}6(Z_{\text{i}} - 0.25)^2 - \text{ППИ}_i \qquad (14)$$

где $Z_{\text{i}} = (\text{ППИ}_i/13{,}6)^{0{,}5}$ – эффективный заряд ядра первого атома; 13,6 эВ – потенциал ионизации атома водорода, ППИ первого атома. (Подробнее см. разд. 1.5.1.)

## *1.5. Количественная оценка энергии химической связи*

### *1.5.1. Энтальпийный вклад*

При построении модели будем исходить из того, что энергия связи − это энергия, которую нужно затратить на разрыв этой связи. Таким образом, если в начале процесса имеется молекула, а в его конце − атомы, то затрачиваемая на осуществление этого процесса энергия должна, по крайней мере, равняться разнице между энергиями электронов в молекуле и в атомах, составляющих эту молекулу. В молекуле наступает равновесие, когда силы притяжения между разноименно заряженными частицами уравновешиваются силами отталкивания частиц с одноименным зарядом. Соотношение этих сил изображено на рис 3.

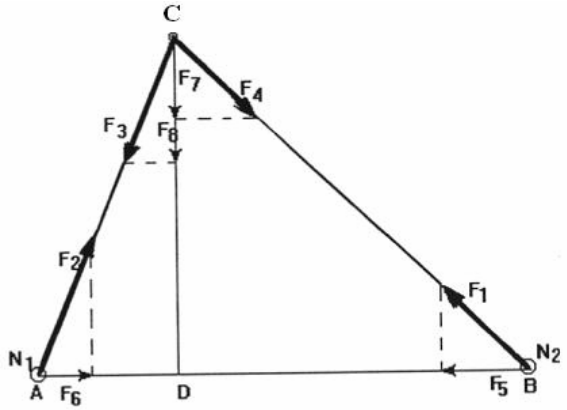



**Рис. 3. Схема сил, действующих в молекуле водорода**

Силы $F_5$ и $F_6$ представляют собой проекцию сил притяжения электрона С ядрами А ($F_1$) и В ($F_2$) на ось, соединяющую ядра атомов. Сила отталкивания между ядрами, заряд которых $eN_i$ ($i$ = 1, 2), в соответствии с законом Кулона и описывается уравнением:

$$e^2 N_1 N_2 /(x_1 + x_2)^2 \qquad (15)$$

где $x_1$ и $x_2$ – соответственно отрезки АД и ВД, см. рис.3

Сила притяжения электрона ядрами в точке D равна сумме сил $F_7$ и $F_{8,}$. которые представляют собой проекцию сил притяжения электрона С ядрами А ($F_3$) и В ($F_4$) на высоту CD треугольника сил. Таким образом, можно записать:

$$F_9 = F_7 + F_8 - F_e \qquad (16)$$

где $F_e$— сумма проекций сил отталкивания электрона от других электронов (на рис. 3 не показаны); оценка $F_e$ будет дана позже.

Показанные на рис. 3 силы могут быть рассчитаны с помощью следующих уравнений:

$$F_7 = F_4 \cos \angle \mathrm{DCB} = F_4\, a/(a^2 + x^2_2)^{0,5} = e^2 N_2 a/[(a^2 + x^2_2)^{3/2} \qquad (17)$$

$$F_8 = e^2 N_1 a/[(a^2 + x^2_1)^{3/2} \qquad (18)$$

$$F_9 = e^2 N_1 a/[(a^2 + x^2_1)^{3/2} + e^2 N_2 a/[(a^2 + x^2_2)^{3/2} - F_e =$$

$$= (e^2/a^2)\{[N_1((x_1/a)^2 + 1)^{-3/2} + N_2((x_2/a)^2 + 1)^{-3/2}] - (a^2/e^2)\, F_e\} \qquad 19)$$

где $a$ – отрезок СД на рис.3

Введя обозначения $F_9 = (e^2/a^2)F_0$ и $F_e = (e^2/a^2)S_n$, получаем:

$$F_0 = [N_1((x_1/a)^2 + 1)^{-3/2} + \mathrm{N}_2((x_2/a)^2 + 1)^{-3/2}] - S_n \qquad (20)$$

В соответствии с законом Кулона $F_9 = e^2 Z/a^2$ (где Z – эффективный заряд в точке D); в то же время $F_9 = (e^2/a^2)F_{\mathrm{o}}$. Отсюда следует, что $F_0 = Z$.

Для сил $F_5$ и $F_6$ получается соответственно:

$$F_5 = e^2 N_2 x_2 / (a^2 + x_2^2)^{3/2} = e^2 N_1 N_2 / (x_1 + x_2)^2 \quad (21)$$

$$F_6 = e^2 N_1 x_1 / (a^2 + x_1^2)^{3/2} = e^2 N_1 N_2 / (x_1 + x_2)^2 \quad (22)$$

Уравнения (21) и (22) отражают равенство сил притяжения электрона $F_5$ и $F_6$ в точке D обоими ядрами и равенство сил отталкивания ядер в этой точке в момент наступления равновесия.

Оба эти уравнения содержат три неизвестных: $x_1$, $x_2$ и $a$. Поэтому для решения системы уравнений необходимо найти третье уравнение, связывающее эти параметры. Это уравнение должно базироваться на теореме вириала, согласно которой расстояние $a$ обратно пропорционально заряду $Z$ или $F_0$, а коэффициент пропорциональности легко может быть найден из соотношения этих параметров для атома водорода. Межэлектронные силы отталкивания $S_n$ могут быть найдены из уравнения, которое будет приведено позднее. Тогда будем иметь систему из трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными:

$$e^2 N_1 nx_1 / (x_1^2 + a^2)^{3/2} = e^2 N_1 N_2 / (x_1 + x_2)^2 \quad (23)$$

$$e^2 N_2 nx_2 / (x_2^2 + a^2)^{3/2} = e^2 N_1 N_2 / (x_1 + x_2)^2 \quad (24)$$

$$a = R/F_0 \quad (25)$$

где $n$ — число связываемых электронов, $R$ — боровский радиус (здесь принят за единицу).

Соответственно, для $F_0$ получаем:

$$F_0 = N_1[(x_1/a)^2 + 1]^{-3/2} + N_2[(x_2/a)^2 + 1]^{-3/2} - S_n \quad (26)$$

Естественно, что наиболее эффективный путь решения системы этих уравнений – численные методы с использованием компьютеров. В особых случаях может быть использован аналитический метод. Попробуем сделать это, когда заряды ядер одинаковы, т.е. $N_1 = N_2$. Тогда $x_1 = x_2 = b$ и уравнение (19) приобретает вид:

$$F_9 = F_8 + F_7 - F_e = (e^2/a^2\{2N_1[(b/a)^2 + 1]^{-3/2} - S_n)\} \quad (27)$$

Для решения уравнения (27) нужно знать соотношение $b/a$ и значение $S_n$. Отношение $b/a$ может быть найдено из уравнения (24). Т.к. $x_1 = x_2 = b$, то из уравнения (24) получается:

$$b/a = [(4n/N)^{2/3} - 1]^{-0,5} \quad (28)$$

Теперь подставив $b/a$ в уравнение (26), получим:

$$F_0 = (N^2/2n)\,[(4n/N)^{2/3} - 1\,]^{3/2} - S_n$$

Поскольку ранее было показано, что $F_0 = Z$, то, следовательно, энергия молекулы равна энергии системы, имеющей ядро с зарядом $Z + S_n$ и n электронов, вращающихся

вокруг него по единой орбите.

Когда число связывающих электронов $n = 2$, то энергия молекулы равна энергии гелийподобного атома с зарядом ядра $Z + S_n$.

Теперь рассчитаем эту энергию. Энергия систем с различным зарядом ядер, рассчитанная из экспериментальных данных как сумма двух последних потенциалов ионизации каждого из элементов (для получения гелийподобного атома из исходного атома нужно удалить все электроны, кроме двух последних), расположенных в Периодической системе элементов за гелием, приведена в табл. 3.

**Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения потенциалов ионизации гелийподобных аотмов**

| Элемент | Заряд ядра | Потенциал ионизации, кДж/моль | | Расхождения между расчетом и экспериментом | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | расчет. | эксперимент. | кДж/моль | % |
| H | 1 | 1476 | 1385 | 91 | 6,2 |
| He | 2 | 8025 | 7607 | 417 | 5,2 |
| Li | 3 | 19825 | 19090 | 735 | 3,7 |
| Be | 4 | 36867 | 35814 | 1052 | 2,8 |
| B | 5 | 59113 | 57780 | 1349 | 2,3 |
| C | 6 | 86651 | 84996 | 1654 | 1,9 |
| N | 7 | 119410 | 117474 | 1935 | 1,6 |
| O | 8 | 157363 | 155211 | 2150 | 1,4 |

Гелийподобные атомы можно представить схемой, на которой электроны расположены по обе стороны от ядер. Согласно этой схеме, в системе действуют три силы вдоль одной оси (прямой), которые легко могут быть просуммированы. Каждый электрон находится под действием силы, равной разности притяжения и отталкивания. Как известно, электростатические силы прямо пропорциональны зарядам частиц и обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними (закон Кулона):

$$F = q_1 q_2 / R^2$$

Вычислим все силы, действующие в гидрид-ионе. Силы отталкивания между электронами составляют 25% от сил притяжения электрона ядром. Следовательно, в присутствии второго электрона на орбите реальные силы притяжения каждого электрона

ядром будут составлять лишь 75% силы притяжения электрона ядром.

Мы уже знаем, как может быть рассчитана энергия содержащей один электрон системы с известным зарядом ядра (см. уравнение (9)). Энергия гелийподобных атомов может быть найдена по полученному нами уравнению:

$$E_n = 2\,E_H(Z_n - 0{,}25)^2 \qquad (29)$$

где $E_H$ — энергия атома водорода; $Z_n$ — заряд ядра соответствующего гелийподобного атома.

Расчетные данные, приведенные в табл. 3, были получены с помощью уравнения (29). Данные для расчета энергии водородоподобных атомов (см. табл. 1) были найдены с использованием уравнения (9); экспериментальные данные представляют собой последние потенциалы ионизации для соответствующих элементов (понятно, что для получения водородоподобного атома, нужно из исходного атома удалить все электроны, кроме одного). Сравнение экспериментальных и расчетных данных, приведенных в табл. 1, показывает, что расхождения между ними не превышают 0,1%, что свидетельствует о высокой надежности экспериментов и точности уравнения (9).

В случае гелийподобных атомов расхождения являются постоянным фактором и закономерно снижаются от 6,2 до 1,4 % при увеличении заряда ядра от 1 до 8. Расхождение экспериментальных и расчетных данных показано на рис.4.

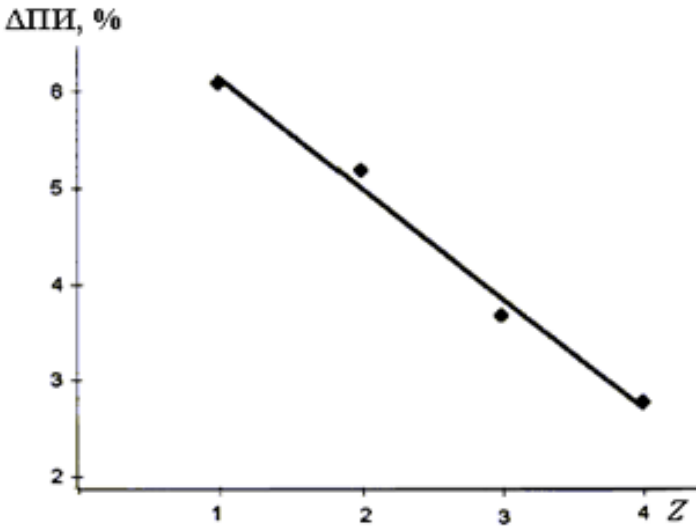



**Рис. 4. Зависимость расхождения расчетных и экспериментальных значений потенциалов ионизации от заряда гелийподобных атомов.**

Полученная на рис.4 зависимость хорошо описывается уравнением

$$X = (0{,}93 + 0{,}0114Z) \qquad (30)$$

характеризующим поправку к уравнению (29), которое с учетом этой поправки примет окончательный вид:

$$E_n = 2E_H (Z_n - 0{,}25)^2 (0{,}93 + 0{,}0114Z) \qquad (31)$$

Действие сил отталкивания для трехэлектронной связи может быть рассчитано с использованием схемы для атома гелия. Действие этих сил схематически изображено на рис. 5, на котором электроны расположены в точках A, B и C, а ядро – в центре окружности (на рисунке не показано).

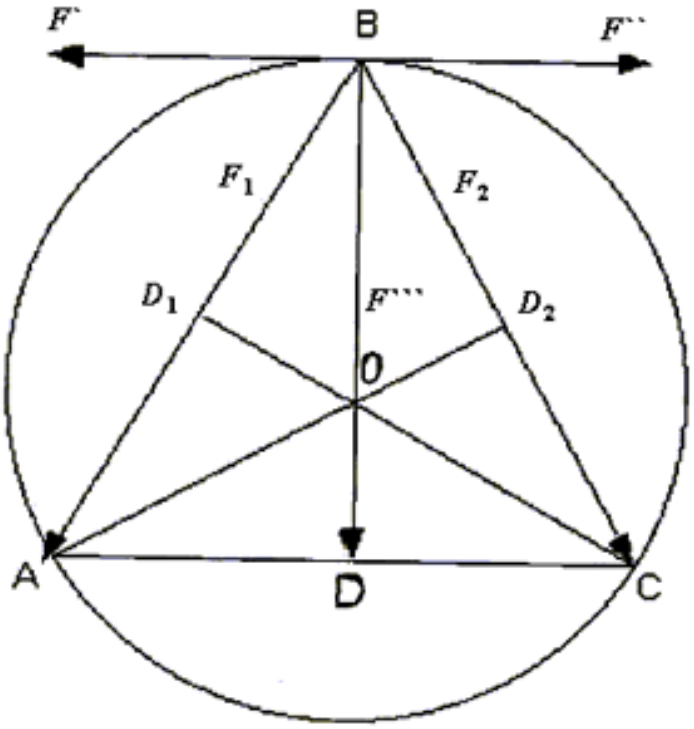



**Рис. 5. Треугольник сил межэлектронного отталкивания**

Треугольник ABC, согласно модели, является равносторонним, и все биссектрисы одновременно будут и медианами, и высотами. На этом рисунке $F`$ и $F``$ представляют собой проекцию сил отталкивания электрона в точке B от электронов в точках A ($F_1$) и C ($F_2$). Согласно тригонометрии, мы можем найти отрезки $CD_2$ и BC.

$$CD_2 = OC\cos\angle D_2CO.$$

Поскольку OC = $R$ (радиус круга), $\angle D_2CO = 30°$, то

$$CD_2 = R\cos 30°;\ BC = 2\ R\ \cos 30°.$$

Силы отталкивания электронов B и C обратно пропорциональны квадрату расстояния между ними, т.е.

$$(BC) = 4R^2\ \cos^2 30° = (e^2 / R^2) \cdot 0{,}5773.$$

Общие силы отталкивания электрона в точке B от электронов в точках A и C обратно пропорциональны двум квадратам расстояния, т.е.

$$(1/2)\ R^2 \cos^2 30°.$$

Силы $F_1$ и $F_2$ взаимно компенсируются, будучи равными по величине и противоположными по направлению. Поскольку треугольник DBC прямоугольный, проекция силы $F_1$ на BD будет равна $F_1 \sin 60°$, а для обеих сил ($F_1$ и $F_2$) $2F_{1(2)} \sin 60°$.

Согласно изложенному ранее

$$S_n = F_e a^2 / e^2 \qquad (32)$$

где $F_e$ — межэлектронные силы отталкивания, a — радиус окружности, на которой находится электрон; здесь $a = R$.

Таким образом, когда три электрона находятся на орбите, объединяя атомы в молекулу, $S_n = 0{,}5773$.

### 1.5.2. Э*нтропийный вклад*

Мы не можем термически ни разрушить химическую связь в одной молекуле, ни измерить экспериментально малую порцию энергии (отвечающую, например, образованию одной молекулы).

Скорость разрушения химической связи на несколько порядков меньше скорости ее образования. Поэтому при сообщении энергии система переходит от одного энергетического состояния равновесия к другому. В этой системе энергия, необходимая для разрыва связи, определяется изменением свободной энергии (ΔG) (см. уравнение (11)).

В соответствии с термодинамикой изменение энтропии системы, описывается уравнением:

$$\Delta_T S = \Delta_i C_p \ln (T_2/T_1) \qquad (33)$$

где $\Delta_i C_p = \Sigma(v_j c_{pj})_{кон} - \Sigma(v_j c_{pj})_{исх}$ — изменение теплоемкости всех компонентов при переходе системы от исходного состояния (при температуре $T_1$) к конечному (при температуре $T_2$); $v_j$ – число молей соответствующих компонентов системы.

В процессе образования молекул исходным состоянием являются атомы, а конечным – молекулы, а при разрыве связи – наоборот. Мы оцениваем $\Delta C_P$ как разницу между

электронной теплоемкостью в молекуле и атоме, так как ядерные теплоемкости молекул и атомов близки. Например, для водорода молекулярная теплоемкость 29,3 кДж/моль, а атомная — 12,6 кДж/моль, т.е. для двух атомов 25,2 кДж/ моль.

Поскольку понятие «электронная теплоемкость» нетривиально, ее возникновение требует соответствующих пояснений.

По мере нагревания (размораживания) системы ядра в молекуле начинают двигаться (появляются вращательные и колебательные составляющие движения). С ростом температуры возрастает расстояние между ядрами, что приводит к уменьшению эффективного положительного заряда, вокруг которого вращаются связывающие электроны. При этом электронная энергия молекул возрастает. В соответствии с теоремой вириала, кинетическая энергия в два раза меньше потенциальной. Дополнительную энергию электроны получают за счет колебательной и вращательной составляющих движения ядер. Таким образом, в молекуле появляется электронная составляющая теплоемкости (электронная теплоемкость). Когда энергия системы достигает определенного значения, соответствующего разрыву связи, молекула распадается на атомы. Электроны атома начинают взаимодействовать только со своим ядром, и электронная составляющая теплоемкости становится равной нулю. Так, для атомарного водорода, нагретого до температуры ниже 5000 К, электронная теплоемкость равна нулю. Именно поэтому для оценочных расчетов будем считать, что разность между электронной и атомарной теплоемкостью для водорода равна молекулярной электронной теплоемкости, как, например, в уравнении (33). Итак, если сообщить системе энергию, соответствующую энергии диссоциации молекул, т.е. увеличить энтальпию системы до $\Delta_d H$ (d — процесс диссоциации), то изменение электронной теплоемкости системы, согласно термодинамике, может быть таким:

$$\Delta_d C_p = \Delta_d H/(T_2 - T_1) \qquad (34)$$

где $T_1$ – температура, при которой электронная теплоемкость соизмерима с ядерной; $T_2$ – температура, при которой достигается соответствующее равновесие термической диссоциации водорода.

С учетом уравнений (33) и (34) уравнение (11) приобретает вид:

$$\Delta G = \Delta H\,(1 + L) \qquad (35)$$

где $L = [T_2/(T_2 - T_1)]\ln(T_2/T_1)$.

В действительности $L = -[T_2 / (T_2 - T_1)]\ln(T_2 / T_1)$, но поскольку мы оцениваем абсолютное значение энтропийной составляющей в конкретном процессе распада молекулы водорода на атомы, то $\Delta S < 0$, так как в этом конкретном процессе суммарная теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ, т.е. $\Delta C_p < 0$.

Для того чтобы найти корреляцию между энтальпийными и энтропийными вкладами в $\Delta G$, необходимо сначала рассчитать $L$ как функцию температуры, а затем, зная, что энергия составляет 432 кДж/моль, вычислить энтальпийную (уравнение (35)) и энтропийную составляющие. Последняя может быть найдена из совместного решения уравнений (33) и (34), что дает:

$$\Delta S = [\Delta H / (T_1 - T_2)] \ln (T_2 / T_1) \qquad (36)$$

Результаты расчета для интервала температур 2000–6000 К приведены в табл. 4.

**Таблица 4. Влияние температуры на энтропийный вклад в энергию связи 1 моль водорода (термодинамическая оценка)**

| Температура, К | | $L$ | $\Delta H$, кДж/моль | $\lvert T\Delta S\rvert$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|
| $T_1$ | $T_2$ | | | |
| 2000 | 3000 | 1,20 | 197 | 237 |
| 2000 | 4000 | 1,38 | 182 | 252 |
| 2000 | 5000 | 1,52 | 172 | 262 |
| 2000 | 6000 | 164 | 164 | 270 |
| 2900 | 3000 | 1,02 | 215 | 220 |
| 3000 | 4000 | 1,14 | 203 | 232 |
| 3000 | 5000 | 1,27 | 191 | 243 |
| 3000 | 6000 | 1,38 | 182 | 252 |
| 3200 | 4000 | 1,12 | 206 | 229 |
| 3900 | 4000 | 1,01 | 215 | 220 |
| 3990 | 4000 | 1,01 | 215 | 220 |
| 3999 | 4000 | 1,01 | 215 | 220 |
| 4000 | 5000 | 1,11 | 206 | 229 |
| 4000 | 6000 | 1,20 | 197 | 237 |
| 5900 | 6000 | 1,01 | 215 | 220 |
| 5990 | 6000 | 1,01 | 215 | 220 |
| 5999 | 6000 | 1,01 | 215 | 220 |

Анализ данных, приведенных в табл. 4, показывает следующее.

1) Коэффициент $L$ практически не зависит от температур $T_1$ и $T_2$ при близком их значении. Так, при $T_1 = 2000$ К и $T_2 = 3000$ К L = 1,20; а при $T_1 = 4000$ К и $T_2 =$ 5000 К этот коэффициент равен 1,11.

2) На коэффициент L существенно влияет разность температур. Так, при $T_2 - T_1 = 6000 - 2000 = 4000$ К L = 1,64; тогда как при $T_2 - T_1 = 6000 - 5999 = 1$ К L = 1,01.

3) Коэффициент $L$ не может быть меньше единицы и при не слишком большой разнице температур обычно не выше двух, независимо от температуры «размораживания» электронных степеней свободы.

4) Энтальпийный и энтропийный вклады в энергию связи водорода имеют один порядок и сближаются по абсолютному значению с уменьшением разности температур $T_2$ и $T_1$.

Как известно, абсолютное значение энтропии может быть оценено из уравнения Больцмана следующим образом:

$$S = k\ln W \tag{37}$$

Где константа Больцмана $k = R/N_0$ ($R$ — универсальная газовая постоянная; $N_0$ — число Авогадро); $W$ — число микросостояний данной макросистемы.

В приведенном выше термодинамическом расчете мы оценили только электронную энтропию молекулы водорода и, соответственно, энтропийный вклад в энергию связи водорода. Предположим, что каждое колебательно-вращательное состояние ядер соответствует определенному электронному состоянию молекулы, которое определяется расстоянием между ядрами взаимодействующих атомов. Поскольку колебательные и вращательные степени свободы в молекуле поглощают энергию квантами, можно оценить число колебательных и вращательных квантов энергии (состояний) в молекуле водорода, возбужденной до преддиссоциационного состояния.

Примем, что для молекулы водорода $\Delta_{вр}E$ = 0,1 кДж/моль, а $\Delta_{кол}$ $E$ = 10 кДж/моль. Из данных табл. 4, видно, что энтропийная и энтальпийная составляющие энергии связи близки и примерно равны 200 кДж/моль каждая. Примем также, что молекула водорода поглотила половину суммарной энергии, т.е. 216 кДж/моль на каждую из составляющих. Тогда, число вращательных квантов молекулы водорода составит 200/0,1 = 2000, а число колебательных квантов, соответственно 200/10 = 20.

Таким образом, общее число состояний (квантов энергии) молекулы водорода, находящейся в преддиссоциационном возбуждении, равно (в соответствии со статистической термодинамикой) 20 · 2000 = 40 000. Напомним, что для разрушения связи молекуле водорода нужно сообщить 432 кДж/моль энергии. Наши оценки для температурного интервала 2000–6000 К показывают, что число вращательно-колебательных микросостояний в молекуле водорода колеблется от 10 тыс. до 60 тыс. Эти же оценки показали, что число микросостояний (в указанном интервале) не оказывает существенного влияния на энтропийный вклад в энергию связи молекулы водорода, тогда как температура

сильно меняет этот параметр. Действительно, когда температура меняется от 2000 до 6000 К, $T\Delta S$ изменяется также в три раза, от 152 до 458 кДж/моль. Это объясняется увеличением величины вращательных квантов и уменьшением числа вращательных линий в спектре, которое не учитывалось в наших оценочных расчетах. Результаты статистической оценки энтропийного вклада в энергию связи водорода для различного числа микросостояний и различной температуры приведены в табл. 5.

**Таблица 5. Статистическая оценка энтропийного вклада в энергию связи водорода**

| $T$, К | $T\Delta S$, кДж/моль |
|---|---|
| $W = 10\,000$ | |
| 2000 | 141 |
| 2200 | 155 |
| 2400 | 169 |
| 2600 | 183 |
| 2800 | 197 |
| 3000 | 212 |
| 3200 | 225 |
| 3400 | 239 |
| 3600 | 253 |
| 3800 | 267 |
| 4000 | 282 |
| 5000 | 355 |
| 6000 | 422 |
| $W = 20\,000$ | |
| 2000 | 152 |
| 3000 | 229 |
| 4000 | 305 |
| 5000 | 381 |
| 6000 | 458 |
| $W = 30\,000$ | |
| 2000 | 159 |

| | |
|---|---|
| 3000 | 239 |
| 4000 | 319 |
| 5000 | 394 |
| 6000 | 478 |
| $W = 40\ 000$ | |
| 2000 | 163 |
| 2200 | 180 |
| 2400 | 196 |
| 2600 | 213 |
| 2800 | 229 |
| 3000 | 244 |
| 3200 | 262 |
| 3400 | 278 |
| 3600 | 295 |
| 3800 | 311 |
| 4000 | 326 |
| 5000 | 407 |
| 6000 | 489 |
| $W = 60\ 000$ | |
| 2000 | 171 |
| 3000 | 256 |
| 4000 | 342 |
| 5000 | 427 |
| 6000 | 513 |

Примечание: $W$ – число микросостояний

Сравнение данных, приведенных в табл. 4 и 5, показывает, что обе оценки энтропийного вклада (термодинамическая и статистическая) дают величины одного порядка и близкие по абсолютному значению. Термодинамическая оценка в температурном интервале 2000–6000 К дает 200–240 кДж/моль водорода, а статистическая в том же температурном интервале и диапазоне изменения числа микросостояний $W$ от 10 тыс. до 60 тыс. – соответственно 141–513 кДж/моль. Термодинамическая оценка дает более узкий

интервал значений энтропийного вклада в энергию связи водорода по сравнению со статистическим. Этот интервал энергий соответствует температурному интервалу 2500–3500 К.

Оценим теперь температуру, при которой водород начнет диссоциировать на атомы, приняв, что среднее значение $L$ = 1,2, а $W = 40 \cdot 10^3$. Тогда, в соответствии с уравнением Больцмана (уравнение (37)) для 1 моль водорода можно записать

$$T\Delta S = Tk\ln W = T \cdot 8{,}32 \ln(40\,000 / 2) = 82{,}3T.$$

Поскольку экспериментальное значение энергии связи в молекуле водорода равно 432 кДж/моль, а мы приняли, что энтропийная и энтальпийная составляющие примерно равны, то на энтропийный вклад приходится 216 кДж/моль. Тогда, соответственно, температура начала диссоциации молекулы водорода составит

$$T = 216000\ K/82{,}3 = 2630\ \text{К}$$

Известно, что при 2700 К примерно 1% молекул водорода диссоциирован на атомы. Таким образом, наша теоретическая оценка находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Экспериментально изменение Больцмановской энтропии при распаде молекулы на атомы может быть оценено путем сравнения электронных спектров атомов и молекул. Каждая линия в электронном спектре соответствует определенному возможному микросостоянию электрона. Согласно экспериментальным спектральным данным, спектр атома водорода содержит менее 100 линий, тогда как в молекулярном спектре их более 30 000.

На основании двух независимых теоретических оценок можно предположить, что энтропийный и энтальпийный вклады в энергию связи молекул водорода близки. Отсюда следует, что для теоретического расчета энергии связи рассчитанное значение снижения энергии электронов (разность между расчетным значением энергии молекулы и удвоенной энергией первого потенциала ионизации) должно быть просто удвоено.

Из теоремы вириала мы получили зависимость энергии водородоподобных атомов от заряда ядра в виде уравнения:

$$E_i = E_{\text{H}} Z_{\text{i}}^2$$

Из той же теоремы следует, что энергия атома водорода равна его потенциалу ионизации, т.е. $E_H$ = $\text{ПИ}_{\text{H}}$. В первом приближении можно предположить, что в многоэлектронных атомах, как и в атоме водорода, энергия электронного отталкивания и экранирующее влияние электронов на межъядерное взаимодействие учитываются потенциалом ионизации соответствующих атомов. Тогда эффективный заряд $N$ ядра атома можно оценить из следующего уравнения:

$$N_{Ii} = N_H (ПИ_I / ПИ_H)^{0,5} \quad (38)$$

где $N_H$ — эффективный заряд атома водорода.

С учетом уравнений (29) и (38) получим соотношение для расчета энергии ковалентной связи

$$E = 2\{2nПИ_H\{ПИ_i/2nПИ_H[(4\ ПИ_H^{1/2}\ n/ПИ_i^{1/2}\ )^{2/3} - 1]^{3/2} - S_n\}^2 [(0,93 + +0,0114F) - n\ ПИ_i] \quad (39)$$

где $F = ПИ_i\ /2nПИ_H[(4ПИ_H^{1/2}n/ПИ_i^{1/2})^{2/3} - 1]^{2/3} - S_n$; $n$ — число связывающих электронов; при $n = 1,\ 2$ и $3$, $S_n = 0;\ 0,25$ и $0,554$ соответственно.

### 1.5.3. *Энергия гомоядерной ковалентной связи*

Результаты расчета по уравнению (39) зависимости энергии связи от первого потенциала ионизации элементов и $2-6$ периодов таблицы элементов представлены на рис. 6–8.

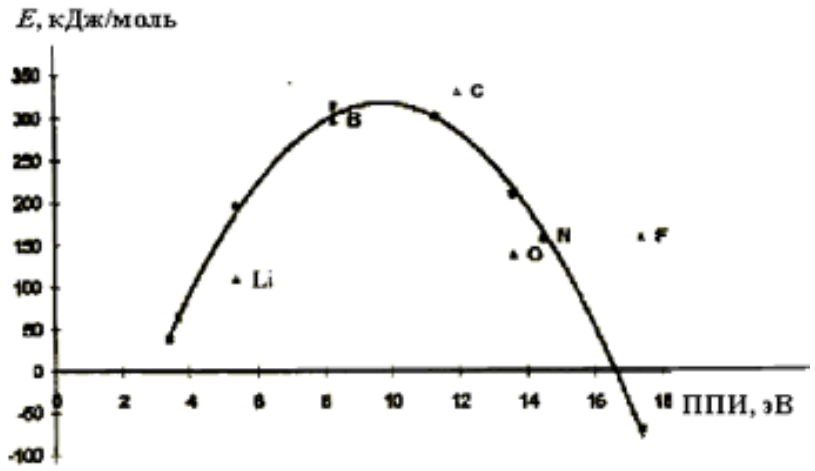



**Рис. 6. Зависимость энергии связи в молекуле X–X от первого потенциала ионизации атома X для элементов второго периода**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

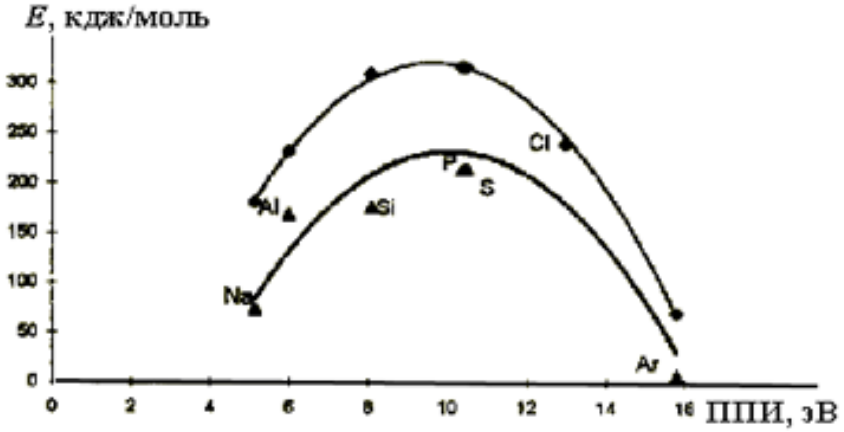
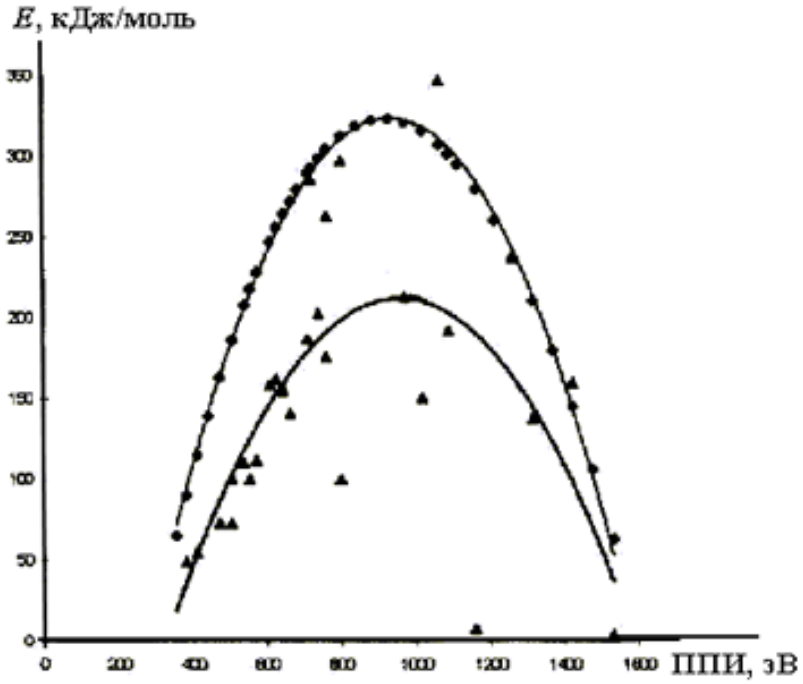



**Рис.7. Зависимость энергии связи в молекуле X–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные**




.

**Рис. 8. Зависимость энергии связи в молекуле X–X от первого потенциала ионизации атома X для элементов 2–6 периодов:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

Совпадение экспериментальных и расчетных данных, приведенных на рис. 6–8, подтверждает справедливость сделанного нами предположения о том, что химическая связь имеет электростатическую природу. Кривая зависимости энергии связи от первого потенциала ионизации, рассчитанная по модели, учитывающей только межатомное электростатические взаимодействия между ядрами и электронами в молекуле, имеет форму параболы, максимум которой приходится на середину периода. Экспериментальная кривая имеет такую же форму с той же координатой максимума по ППИ. Согласно теоретическим расчетам образование химической связи типа **X–X** следует ожидать для атомов, имеющих ППИ от 330 до 1600 кДж/моль, а наиболее прочная связь возникает между атомами, с ППИ от 500 до 1600 кДж/моль.

Согласно экспериментальным данным, элементы с потенциалом ионизации выше 1400 кДж/моль (He, Ne, Ar и др.) не образуют устойчивых двухатомных молекул типа He–He, а энергия связи F–F (155 кДж/моль) намного меньше энергии связи Cl–Cl (243 кДж/моль).

Данные, приведенные на рис. 6–8, свидетельствуют о хорошей корреляции между результатами расчета и эксперимента. Когда ППИ увеличивается от 500 до 800 кДж/моль, энергия связи повышается от 50 до 300 кДж/моль соответственно. Наиболее слабая химическая связь, согласно теории, возникает между атомами, имеющими ППИ ниже 500 кДж/моль. Согласно экспериментальным данным, энергия связи в таких молекулах, как $Li_2$, $Na_2$, $K_2$ составляет 50–100 кДж/моль.

Уравнение (39) позволяет также определить оптимальное число электронов, расположенных между связываемыми атомами.

В табл. 6 представлена зависимость энергии связи от ППИ при различном числе электронов *n*, участвующих в образовании связи. Выигрыш в энергии оказывается гораздо больше, когда в образовании связи участвуют только два электрона, а не один или три. Именно поэтому химическая связь всегда осуществляется посредством двух электронов. Связь, которая приводит к образованию молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов, в химической литературе называют «ковалентной связью». Такая связь обычна для двухатомных гомоядерных молекул ($H_2$, $Cl_2$,...).

**Таблица 6. Влияние энергии связи от числа связывающих электронов на энергию связи**

| Элемент | ППИ, эВ | Энергия связи, кДж/моль | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | расчет по уравнению (39) | | | эксперимент. |
| | | $n=2$ | $n=1$ | $n=3$ | |
| H | 13,59 | 210 | –1467 | –878 | 437 |
| He | 24,58 | –957 | –3377 | –1062 | 8,3 |
| Li | 5,39 | 196 | –290 | –840 | 110 |
| Be | 9,32 | 323 | –800 | –868 | 59 |
| B | 8,29 | 313 | –656 | –868 | 297 |
| C | 11,25 | 301 | –1090 | –868 | 347 |
| N | 14,53 | 156 | –1621 | –868 | 160 |
| O | 13,61 | 209 | –1476 | –868 | 138 |
| F | 17,41 | –69 | –2026 | –917 | 159 |
| Ne | 21,55 | –531 | –2866 | –1013 | 4 |
| Na | 5,13 | 180 | -270 | -830 | 74 |
| Mg | 7,64 | 298 | -569 | -849 | 8,5 |
| Si | 8,14 | 310 | -646 | -868 | 176 |
| P | 10,48 | 316 | -965 | -868 | 214 |
| S | 10,35 | 317 | -955 | -868 | 213 |
| Cl | 13,01 | 239 | -1351 | -868 | 242 |

В термодинамической системе знаков предполагается, что когда система получает энергию извне, эта энергия записывается со знаком плюс, а когда выделяет энергию – то со знаком минус (напомним, что энергия сама по себе не может быть величиной отрицательной).

Поскольку энергию связи определяют как количество энергии, которое выделяется при образовании связи, то в табл. 6 должны быть обратные знаки при всех цифрах, но для простоты пользования данными мы поменяли знаки, т.е. как бы воспользовались термохимической системой знаков. Поэтому знак «минус» означает, что энергия поглощается при образовании связи. Понятно, что такая связь не может быть прочной, если вообще может образоваться.

### *1.5.4. Энергия гетероядерной ковалентной связи*

В отличие от ковалентной гомоядерной связи гетероядерную связь обычно считают более понятной; примеры гетероядерной ковалентной связи использовали для иллюстрации электрической природы химической связи еще со времен Берцелиуса. Почти всегда было ясно, каким образом соединяются электроположительные и электроотрицательные атомы. Единственным несоответствием этой прекрасной теории было наличие гомоядерных молекул, энергия связи в которых незначительно отличалась от энергии связи в гетероядерных соединениях.

После открытия электрона возникновение гетероядерной связи, в соответствии с представлениями Косселя, стали трактовать как процесс перехода электрона от одного атома к другому. До недавнего времени многие авторы продолжали включать в учебники примеры различных электростатических расчетов гетероядерной связи, результаты которых практически полностью совпадали с экспериментальными данными. И если бы не гомоядерные соединения, существование которых никак не укладывалось в теорию гетероядерной связи, теория химической связи вообще вряд ли привлекла бы к себе столь пристальное внимание исследователей, как это наблюдается сейчас.

Подробная критика расчетов, выполненных для гетероядерной ковалентной связи, сделана в книге Г.Пиментел и Р.Спратли указанной ранее. Однако, несмотря на это, эти расчеты (позднее 1992 г.) все же были включены в отдельные учебники по химии. Некоторые химики вносили в эти расчеты поправки, основанные на учете электроотрицательности взаимодействующих атомов и их дипольных моментов. Поскольку четкое определение электроотрицательности отсутствует (в основном, из-за отсутствия физического смысла этого параметра), то существует несколько шкал определения электроотрицательности. Химики чаще всего используют шкалу Полинга. Однако представление об электроотрицательности все же имеет больший физический смысл, чем, допустим, модель распределения электронов по уровням и подуровням, используемая для объяснения физической природы гомоядерной химической связи в теории молекулярных орбиталей.

Рассмотрим закономерности образования связи в молекулах с разными атомами. Наибольший интерес в этом случае будут представлять молекулы, содержащие атомы с сильно различающимися ППИ. Связи в таких молекулах называют ковалентными полярными или гетерополярными.

Для этих целей рассчитаем энергию связи и сопоставим результаты расчета с экспериментальными данными. Расчет осуществляется с использованием системы

уравнений (23)–(25) с помощью специально созданной программы*, которая позволяла при варьировании параметров $a$ и $b$, найти по уравнению (39) энергию связи в двухатомной молекуле. Примеры такого расчета приведены в табл. 7.

**Таблица 7. Энергия гетерополярной связи в молекулах типа A-B**

($ППИ_A$ = 5 эВ,$ППИ_в$ = 12 эВ; $a$=1,12–1,15, $b$ = 0,63–0,64)

| $A$ | $2b$ | $x_2$ | $(x_2/2b) \cdot 10^2$ | RSD $\cdot 10^3$ | $E$, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,12 | 1,260 | 0,2898 | 23 | 1,45 | 397 |
| 1,12 | 1,265 | 0,2783 | 22 | 1,64 | 402 |
| 1,12 | 1,270 | 0,2794 | 22 | 1,77 | 386 |
| 1,12 | 1,275 | 0,2805 | 22 | 1,98 | 370 |
| 1,12 | 1,280 | 0,2688 | 21 | 2,21 | 376 |
| 1,13, | 1,260 | 0,3024 | 24 | 0,62 | 413 |
| 1,13 | 1,265 | 0,2909 | 23 | 0,72 | 418 |
| 1,13 | 1,270 | 0,2921 | 23 | 0,78 | 401 |
| 1,13 | 1,275 | 0,2932 | 23 | 0,92 | 385 |
| 1,13 | 1,280 | 0,2816 | 22 | 1,05 | 391 |
| 1,14 | 1,260 | 0,3150 | 25 | 0,24 | 429 |
| 1,14 | 1,265 | 0,3162 | 25 | 0,26 | 411 |
| 1,14 | 1,270 | 0,3048 | 24 | 0,23 | 417 |
| 1,14 | 1,275 | 0,3060 | 24 | 0,28 | 400 |
| 1,14 | 1,280 | 0,2944 | 23 | 0,34 | 405 |
| 1,15 | 1,260 | 0,3276 | 26 | 0,29 | 445 |
| 1,15 | 1,265 | 0,3289 | 26 | 0,20 | 427 |
| 1,15 | 1,270 | 0,3175 | 25 | 0,11 | 432 |
| 1,15 | 1,275 | 0,3187 | 25 | 0,061 | 415 |
| 1,15 | 1,280 | 0,3072 | 24 | 0,062 | 421 |

Примечание: RSD – максимальное относительное стандартное отклонение

Сопоставление результатов теоретического и экспериментального определения энергии гетерополярной связи в зависимости от потенциала ионизации одного атома при постоянстве ППИ другого, дано в табл. 8 и на рис. 9–17.

*Кликните на копию адреса в интернете ftp://gankiny:gankiny321@boston.itcwin.com/Gregory/setup.exe и выберите "Save" Когда операция закончится, нажмите "Open"

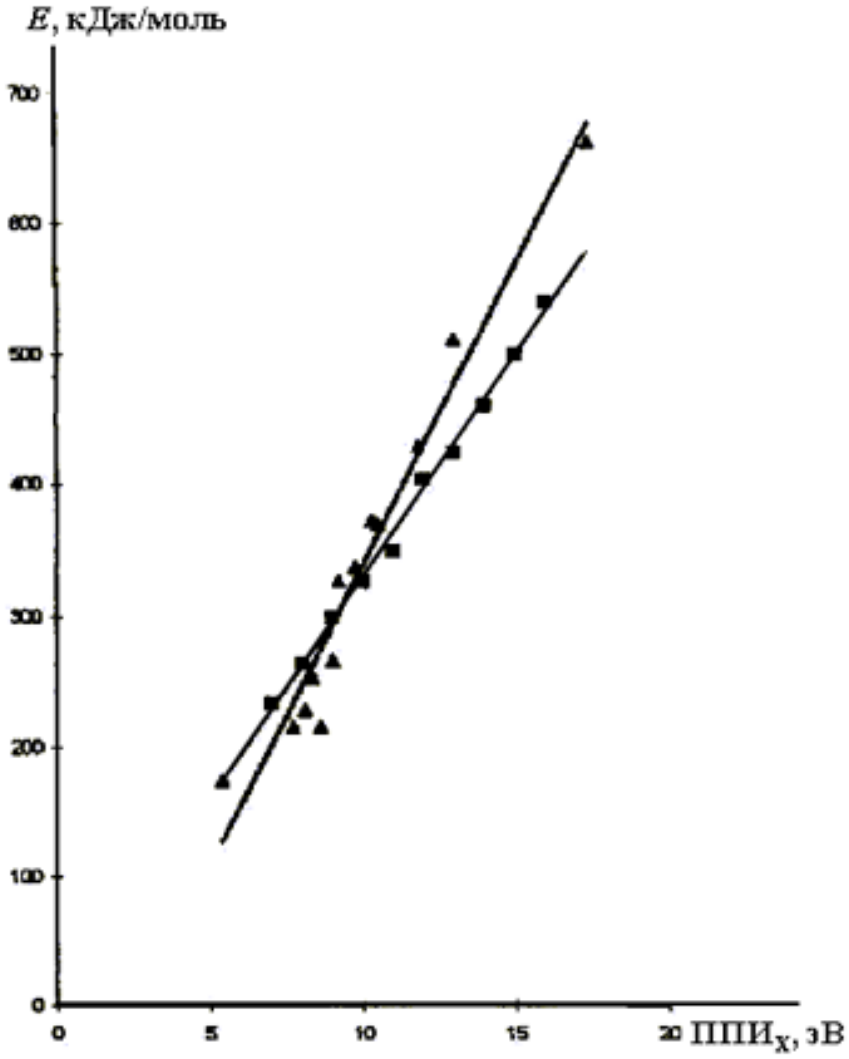



**Рис. 9. Зависимость энергии связи Al–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

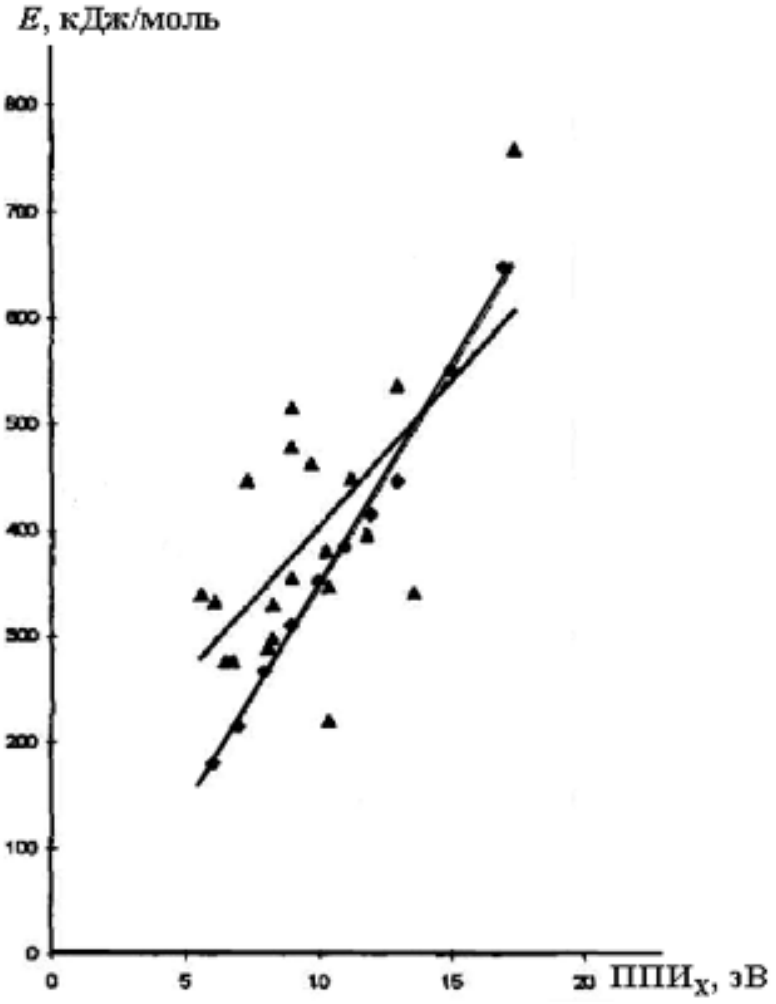



**Рис. 10. Зависимость энергии связи Ba–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

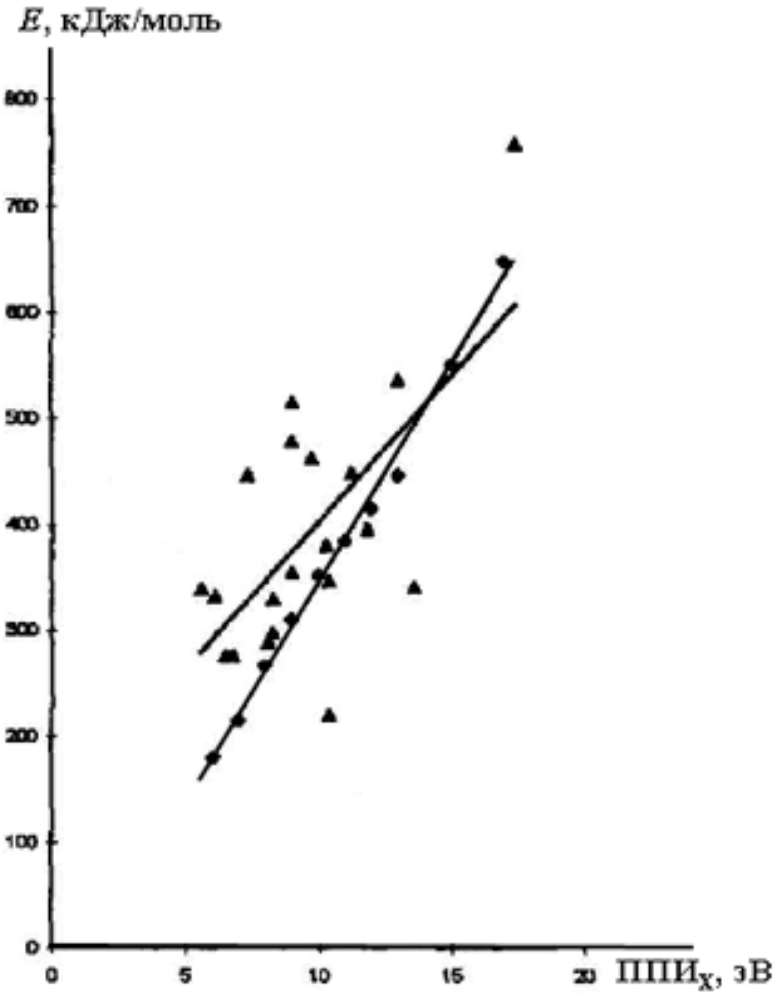



**Рис. 11. Зависимость энергии связи Bi–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

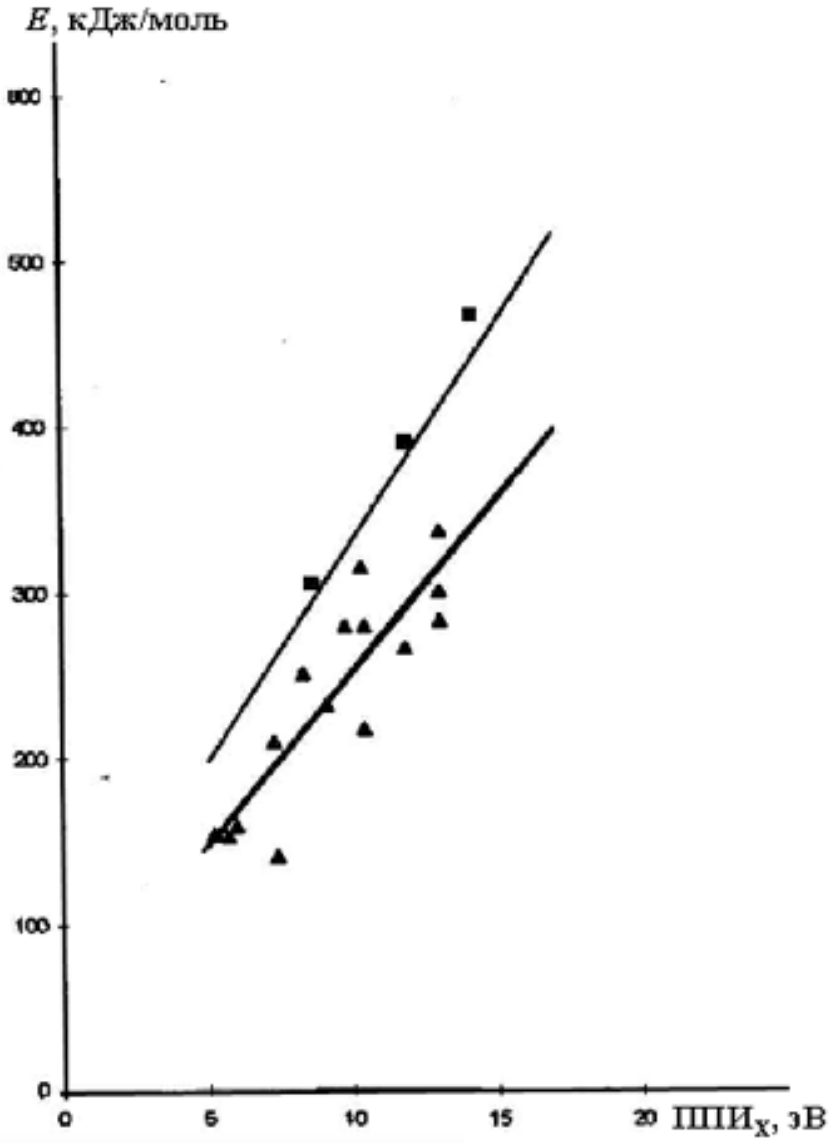



**Рис. 12. Зависимость энергии связи Cu–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

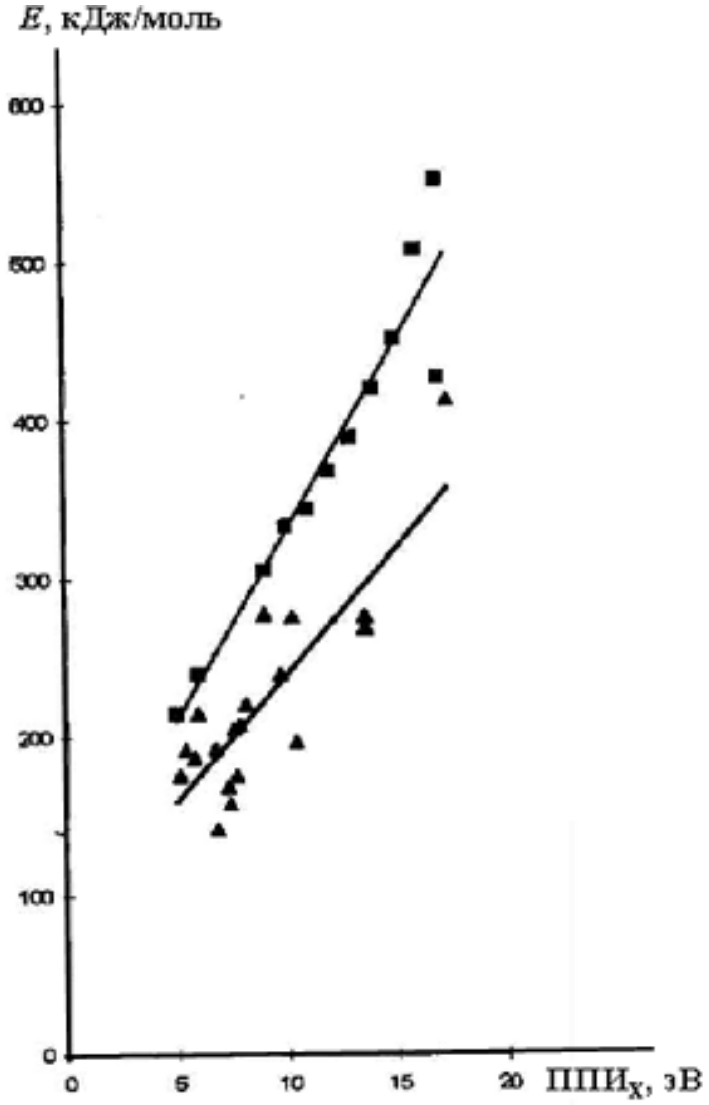



**Рис. 13. Зависимость энергии связи Na–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

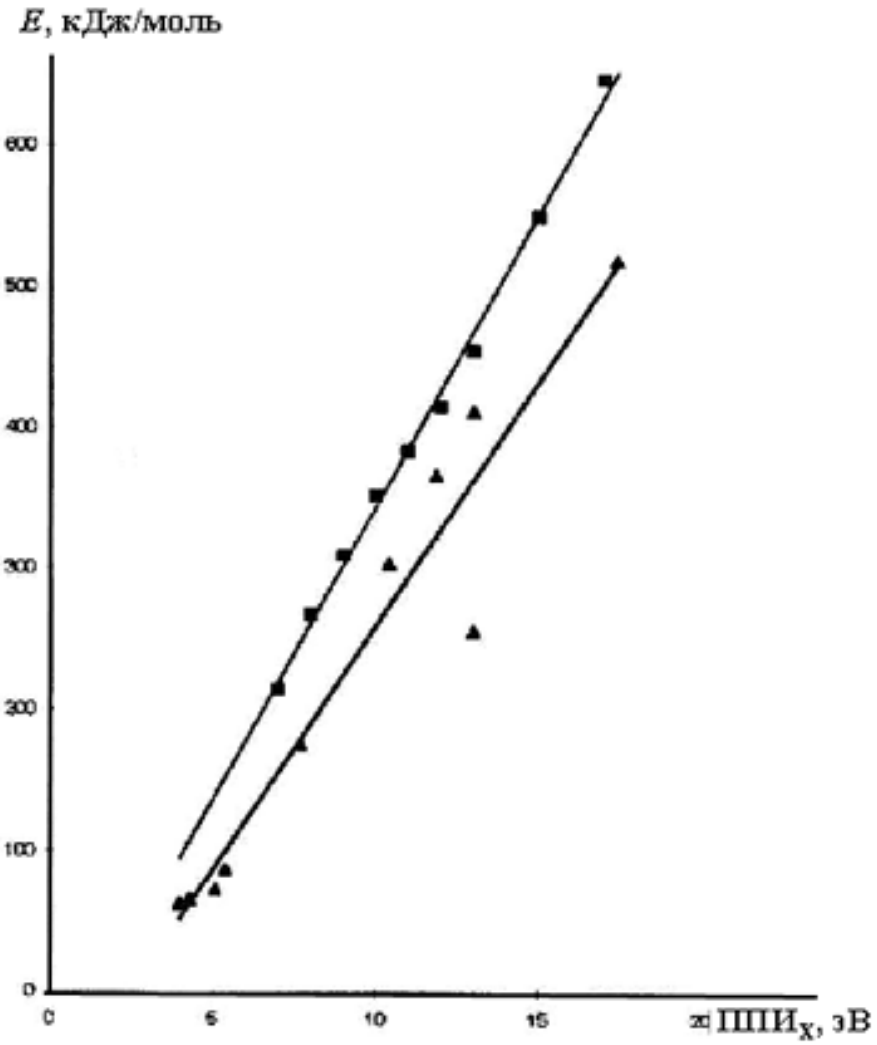



**Рис. 14. Зависимость энергии связи Li–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

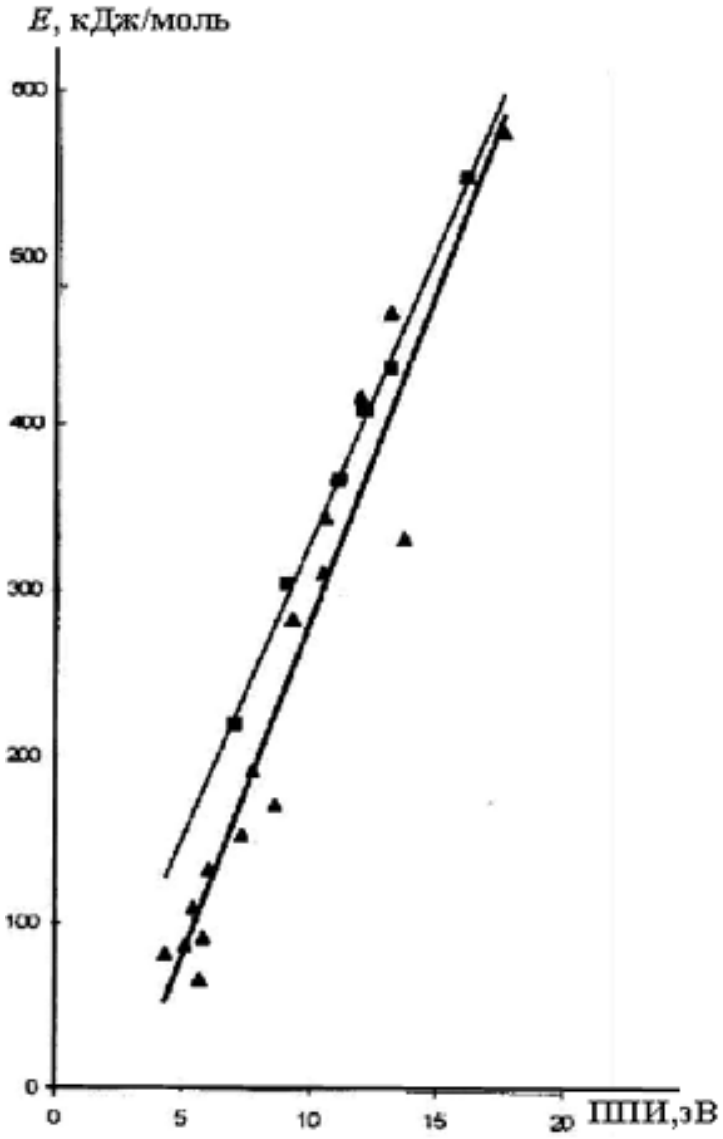



**Рис. 15. Зависимость энергии связи F–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

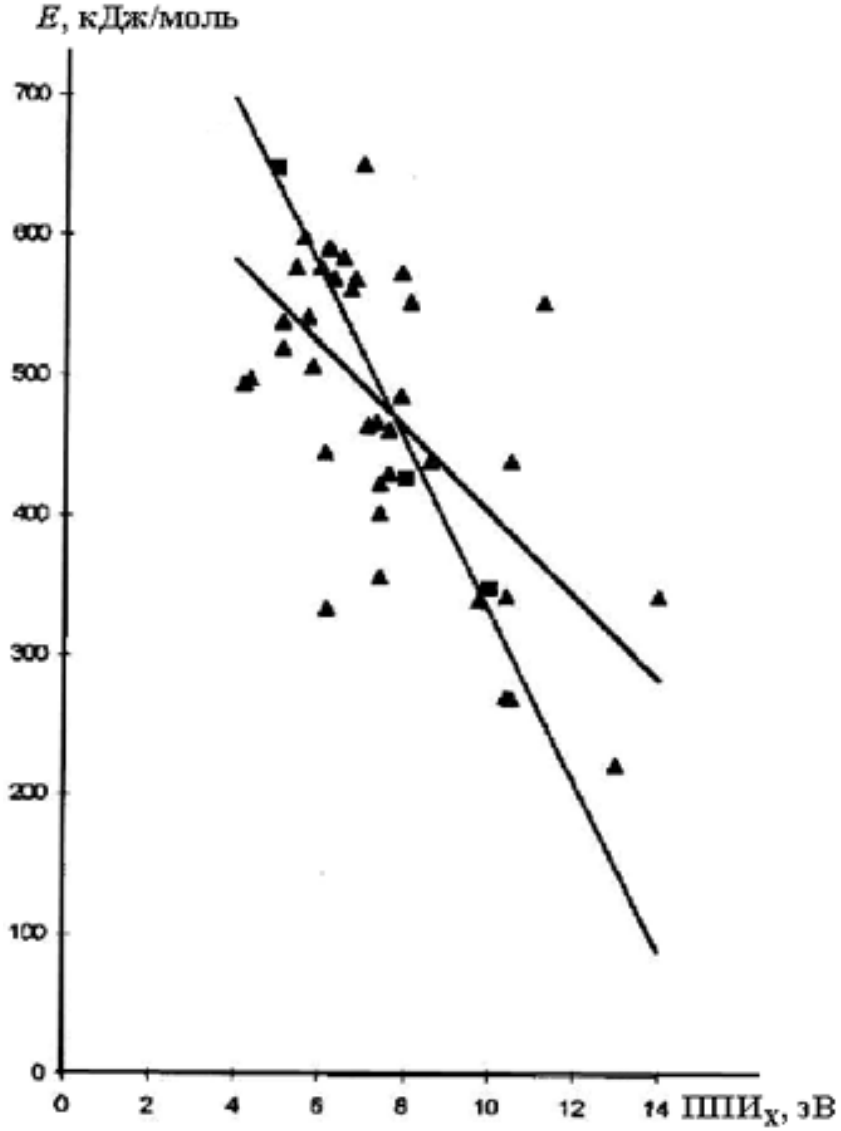



**Рис. 16. Зависимость энергии связи Cl–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные**

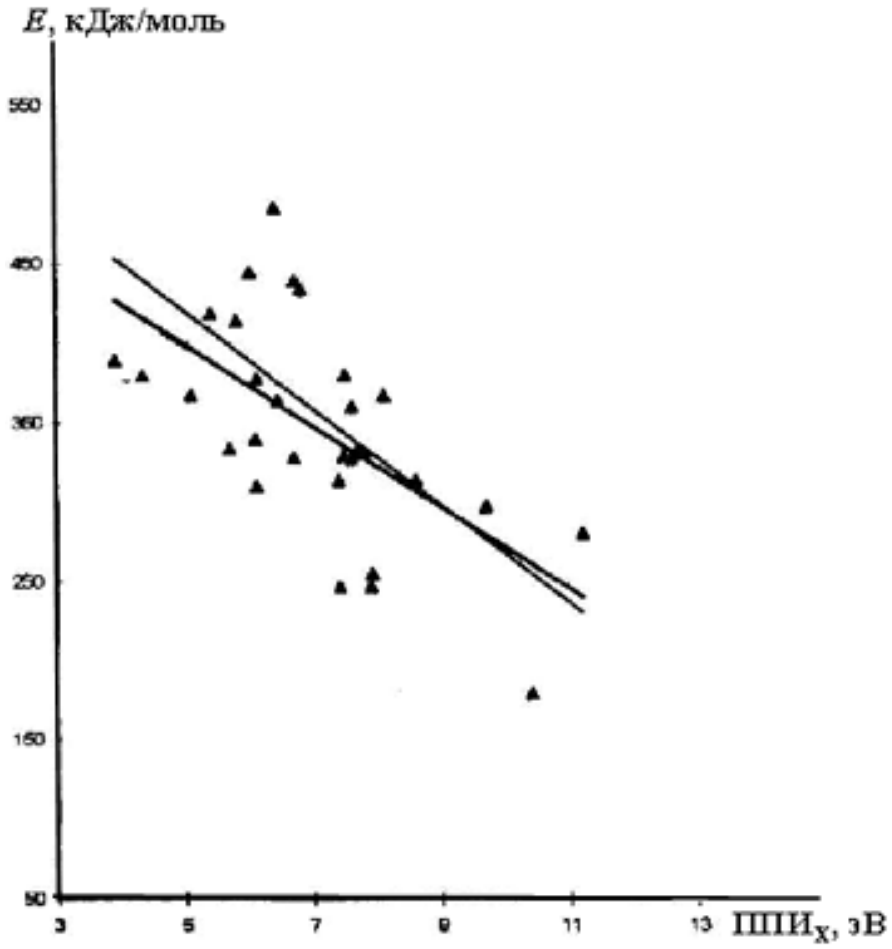



**Рис. 17. Зависимость энергии связи Br–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

Эти данные вновь подтверждают электростатическую природу химической связи. Как теоретически, так и экспериментально найденные энергии связи линейно зависят от потенциала ионизации. Когда ППИ одного атома постоянен, энергия связи увеличивается пропорционально росту ППИ другого атома.

Теоретический расчет показывает, что для молекулы MX (M – щелочной металл, X – галоген) для одного и того же щелочного металла связь ослабевает в ряду F > Cl > Br > I (ППИ в этом ряду убывает от 17,4 до 10,5 эВ). А для соединений с одним и тем же

галогеном, но с разными щелочными металлами, связь усиливается в ряду Li < Na < K (ППИ в этом ряду снижается от 5,4 до 4,3 эВ) (см. табл. 8).

**Таблица 8. Энергия связи в молекулах типа M–X (M – щелочной металл, X – галоген); энергия связи (расчет и эксперимент) в молекулах MX, кДж/моль**

| | | M и (ППИ), эВ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X | ППИ, эВ | Li (5,39)* | | Na (5,138)* | | K (4,339)* | |
| | | Расчет. | экспер. | расчет. | экспер. | расчет. | экспер. |
| F | 17,40 | 630 | 572 | 640 | 447 | 650 | 497 |
| C1 | 13,01 | 450 | 480 | 455 | 439 | 460 | 433 |
| Br | 11,84 | 380 | 418 | 385 | 367 | 390 | 380 |
| J | 10,40 | 350 | 338 | 355 | 296 | 360 | 325 |

* В скобках приведены ППИ, эВ.

Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей энергии связи M–X (где X – F, C1, Br и I; M – Ca, In, Ti, U) в гетероядерных молекулах показывает, что число внутренних электронных слоев у действующих атомов (от двух для F до шести для U) не сказывается существенно на энергии связи (рис. 18).

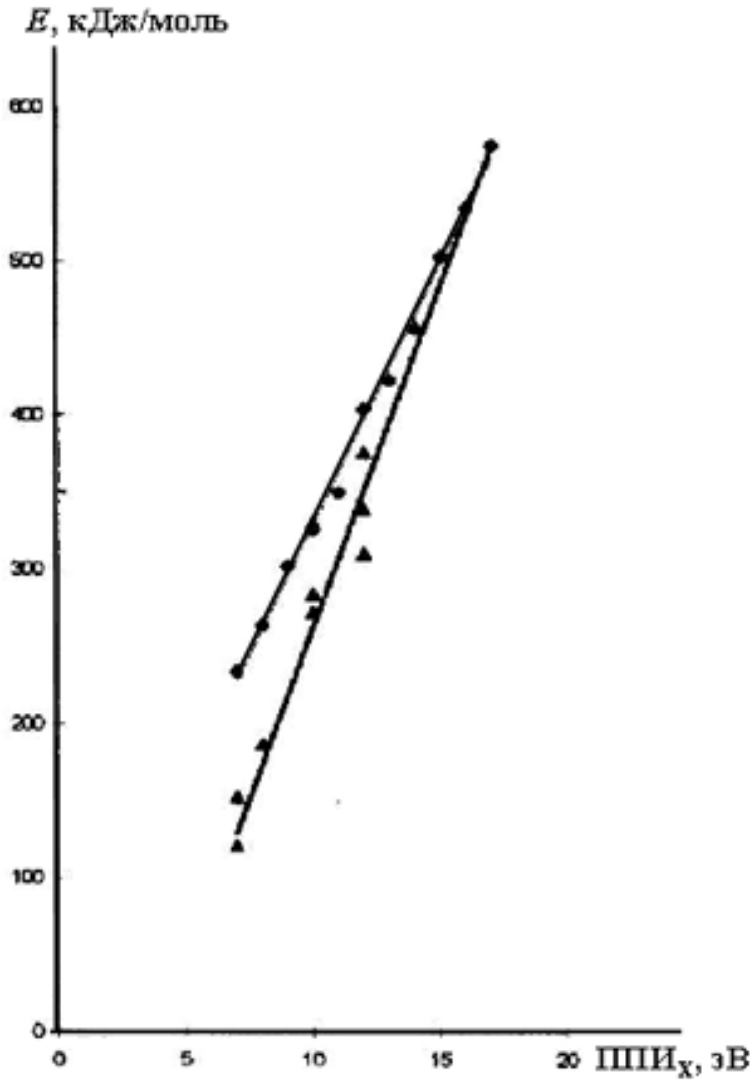



**Рис. 18. Зависимость энергии связи M–X от первого потенциала ионизации атома X ($ППИ_M$ = 6 эВ):**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

Как видно из рис. 18, и экспериментальные и расчетные данные удовлетворительно соответствуют друг другу; энергия связи линейно растет с ростом ППИ галогена, что подтверждает справедливость теоретических представлений и возможность полуколичественной оценки энергии связи.

На рис. 19 приведена зависимость полярности химической связи M–X (M – щелочной металл, X – галоген) от первого потенциала ионизации атома галогена. В этом случае расчетные и экспериментальные данные коррелируют друг с другом.

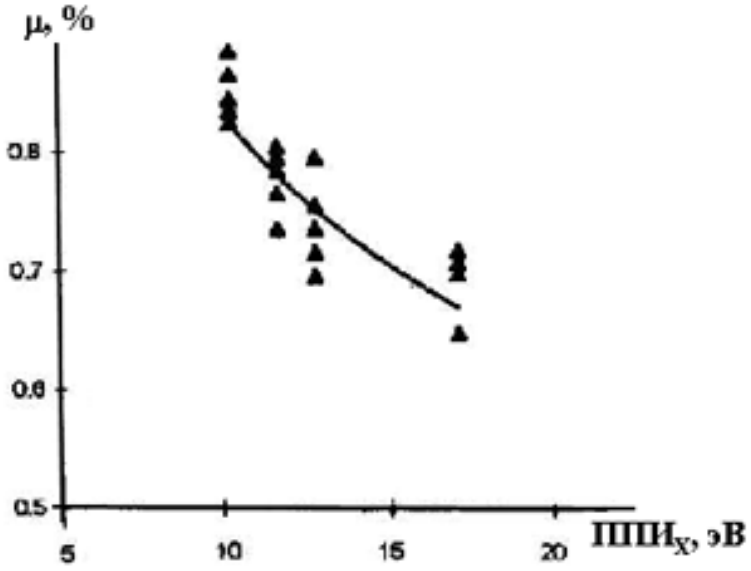



**Рис. 19 Зависимость полярности связи M–X (M – Li, Na, K; X – F, C1, Br, I) от первого потенциала ионизации атома галогена:**

**▲ - экспериментальные данные; 1 – расчетная кривая**

Зависимость длины связи от ППИ взаимодействующих атомов, найденная как расчетным путем, так и экспериментально (рис. 20), также свидетельствует о правильности теоретического подхода.

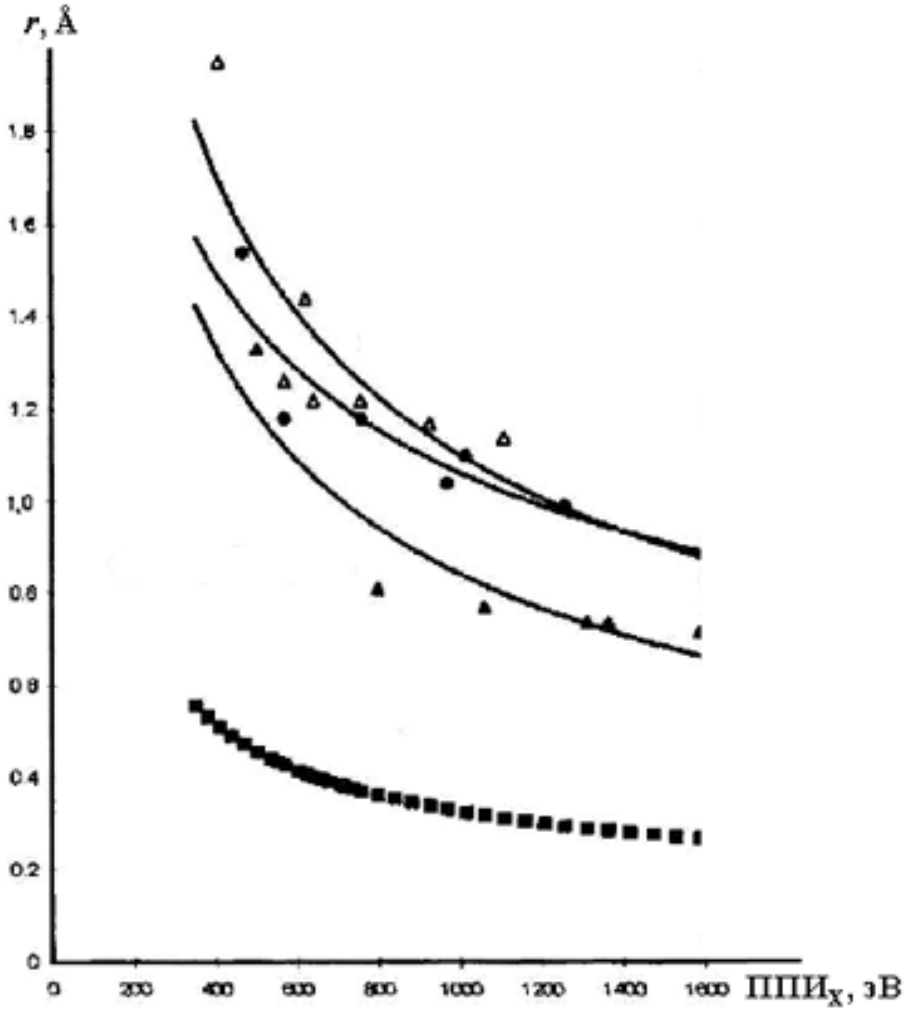



**Рис. 20. Зависимость длины связи X –X от первого потенциала ионизации атома: второго (▲), третьего (•) и четвертого (Δ) периодов;4 - расчетная кривая.**

### *1.5.5. Энергия кратных связей*

Кратными называют связи, в образовании которых участвует более одной пары электронов. В химических соединениях встречаются двойные и тройные связи. Наиболее наглядно одинарные и кратные связи можно продемонстрировать на примере органических соединений: $CH_3$–$CH_3$ – одинарная связь; $CH_2 = CH_2$ – двойная связь; CH≡CH – тройная связь.

Поскольку химическая связь имеет электростатическую природу (точнее, электродинамическую, если существенен вклад электромагнитных сил взаимодействия в энергию связи), мы вправе ожидать снижения доли электростатического вклада каждой последующей электронной пары в общую энергию связи из-за электростатического отталкивания между парами электронов, образующими двойные и тройные связи. И действительно, энергия связи в этане ($CH_3$–$CH_3$) составляет 369 кДж/моль,0 в этилене ($CH_2$=$CH_2$) 712 кДж/моль, а в ацетилене (CH≡CH) 962 кДж/моль. Возможно, такое как бы

непропорциональное увеличение энергии связи при увеличении ее кратности обусловлено отталкиванием пар электронов и соответствующей их «деформированной» ориентацией в пространстве. И хотя эта непропорциональность не превышает 15%, химическое поведение кратных связей резко отличается от поведения одинарных связей. Так, скорость присоединения по кратным связям обычно значительно выше скорости замещения или разрыва одинарной связи.

В то же время атомы, которые образуют между собой прочную одинарную связь (B, C, N, O) должны давать и прочные кратные связи, что видно на примере углерода. Количественные расчеты показывают, что это справедливо и для атомов с большими атомными радиусами, поскольку силы отталкивания электронных пар уменьшаются с увеличением радиуса. Чем больше атомный радиус, тем выше вероятность образования соединений с кратными связями. Это подтверждается экспериментально тем, что для B, C, N и O более характерны соединения с кратными связями.

Однако полностью насыщенные кратные связи встречаются только в соединениях кислорода и азота. И хотя углерод должен был бы образовывать четверную кратную связь, в действительности такие соединения не получены экспериментально и не найдены в природе. Отсутствие таких соединений может быть объяснено слишком большими потерями энергии из-за сильного взаимного отталкивания электронных пар в сравнении с выигрышем энергии в обычном процессе возникновения новой химической связи. Таким образом, наличие соединений с кратными связями у атомов, образующих между собой прочную одинарную связь, а также отсутствие четверной кратной связи у углерода легко объясняется без всяких дополнительных предпосылок.

Образование кратных химических связей в соединениях фосфора, кремния и некоторых других элементов также может быть объяснено с электростатической точки зрения, поскольку в этом случае имеет место весьма значительное увеличение атомных радиусов (по сравнению с элементами второго периода) и, соответственно, больший выигрыш в энергии при образовании связи. Так, например, энергия связи C–C выше энергии связи Si–Si (605 и 311 кДж/моль соответственно), радиусы углерода и кремния равны соответственно 0,077 и 0,134 нм. Аналогичная картина наблюдается и для элементов пятой группы N и P (радиус 0,71 и 1,30 Å, энергия связи в соединениях N–N и P–P 945 и 480 кДж/моль соответственно).

Отталкивание электронных пар приводит к уменьшению расстояния между ядрами взаимодействующих атомов в процессе формирования кратной химической связи. Действительно, кратные связи всегда короче одинарных. Так, длины связей C–C, C=C и C≡C составляют соответственно 1,54; 1,35 и 1,24 Å.

В соответствии со сказанным мы вправе ожидать, что энергия образования кратных связей ниже, чем в случае одинарной связи. Однако, если разделить определенную экспериментально энергию кратных связей на число электронных пар, то должны получить энергию одинарной связи между теми же атомами. Проделаем это для соединений углерода и азота, например:

для C=C 712:2 = 356 кДж/моль; C≡C 962:3 = 321 кДж/моль; N≡N 945:3 = =315 кДж/моль. Энергия одинарных связей N–N и C–C равна соответственно 369 и 348 кДж/моль, что близко к полученным выше значениям.

Данные об энергии кратных связей находятся в явном противоречии с высокой химической активностью многих соединений с кратными связями (особенно органических). Высокая химическая активность таких соединений обусловлена как раз способностью присоединять по двойным и тройным связям, т.е. легкостью разрыва этих связей, тогда как соединения с одинарными связями в основном вступают в реакции замещения:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br;$$

$$CH_3{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_3 + HBr$$

Различие между термической стабильностью и реакционной способностью соединений с кратными связями может быть объяснено следующим образом. Так, например, после разрыва одной связи в соединении с двойной связью для разрыва второй связи требуется энергия, соответствующая энергии одинарной связи. Таким образом, для полного разрыва кратной связи необходимо больше энергии, чем для разрыва одинарной связи, поскольку при возбуждении одной из кратных связей происходят как бы «непроизводительные» затраты энергии на возбуждение других связей. Кроме того, когда молекуле сообщают энергию, необходимую для разрыва первой связи, часть этой энергии расходуется на возбуждение второй связи. Эта «непроизводительная» затрата энергии приводит к увеличению энтропийного вклада в энергию связи. Таким образом, кратные химические связи имеют сравнительно меньшую (относительно единицы связи) электростатическую компоненту, чем одинарные связи, но при этом бóльшую составляющую непроизводительно затрачиваемой энергии, т.е. энтропию. Этим и объясняется высокая реакционная способность соединений с кратными связями и их высокая термическая устойчивость.

Реакционная способность определяется в первую очередь электростатической составляющей химической связи. Чем меньше электростатическая компонента связи, тем выше скорость разрушения связи в процессе их взаимодействия с активными частицами. Широко известно, что их реакционная активность (в реакциях с участием радикалов и ионов) существенно выше реакционной способности соединений с одинарными связями.

## 1.6. *Заключение*

Образование химической связи является результатом уменьшения электронной энергии в системе, которое связано с особыми свойствами атомных систем.

*Первый существенный вклад в энергию связи обусловлен концентрацией положительного заряда в молекуле.* Этот вклад имеет электрическую природу. В атомных системах, в отличие от электростатических, где заряды неподвижны относительно друг друга, энергия увеличивается с возрастанием положительного заряда ядра пропорциональна квадрату заряда ядра.

*Второй вклад в энергию связи, также имеющий электрическую природу, обусловлен сродством атомов к электрону.*

Для разрушения молекулы на атомы необходимо сообщить энергию, равную разнице энергий электронов в атомах и молекуле плюс дополнительную энергию, приблизительно равную первой, расходуемую на компенсацию снижения электронной энтропии, имеющего место в процессе разрушения связи.

Простую модель двухатомной связи можно представить в виде двух ядер, между которыми в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра, вращаются связывающие электроны. При этом предполагается, что между заряженными частицами (электроны, ядра) действуют только электростатические силы. Если соединяющиеся в молекулу атомы имеют одинаковые потенциалы ионизации, плоскость вращения электронов располагается на равном расстоянии от каждого из ядер. Если же потенциалы ионизации различны, то плоскость вращения электронной пары смещается в сторону атома с большим ППИ. Адекватность модели реальной картине подтверждена совпадением результатов расчета и эксперимента.

На основе этой модели найдены следующие теоретические зависимости:

- зависимость ковалентной неполярной и полярной связи от первого потенциала ионизации соединяющихся атомов;
- зависимость энергии связи от числа связывающих электронов;
- зависимость длины связи от ППИ реагирующих атомов;
- зависимость дипольного момента молекулы от ППИ взаимодействующих атомов.

Расчетные зависимости для двухатомных молекул в газовой фазе совпадают с экспериментальными данными:

1) в образовании связи участвуют два электрона (по одному от каждого атома);
2) энергия связи зависит от ППИ взаимодействующих атомов;
3) если ППИ взаимодействующих атомов близки, кривая зависимости энергии

связи от ППИ проходит через максимум;

4) длина связи уменьшается с увеличением ППИ;

5) если ППИ реагирующих атомов существенно различаются, энергия связи возрастает пропорционально разнице ППИ;

6) энергия ковалентной неполярной связи обычно меньше 100 кДж/моль, когда ППИ взаимодействующих атомов меньше 400 и больше 1600 кДж/моль;

7) для атомов, ППИ которых находятся в интервале 800–1200 кДж/моль, энергия ковалентной неполярной связи равна 250–350 кДж/моль;

8) энергия гетерополярной связи близка к 600 кДж/моль, когда разность между ППИ взаимодействующих атомов равна 1000 кДж/моль;

9) энергия связи в двухатомных молекулах не зависит от числа внутренних электронных слоев взаимодействующих атомов.

## *1.7. Первое дополнение к G-теории химической связи*

G-теория химической связи справедлива для большей части элементов таблицы Д.И. Менделеева, демонстрируя хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных и зависимостей. Однако имеется группа элементов, например, Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, Fe, Mn и инертные газы, для которых теоретические данные сильно расходятся с экспериментальными. Мы назвали эти элементы *аномальными.*

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных для этих элементов дано в табл. 9 и на рис. 21 и 22.

**Таблица 9. Энергия связи X–X и ППИ аномальных элементов**

| **X** | ППИ, эВ | Энергия связи, кДж/моль | |
|---|---|---|---|
| | | расчет. | эксперимент. |
| He | 24,59 | –957 | 3,8 |
| Be | 9,32 | 323 | 59,0 |
| Ne | 21,57 | –531 | 4,0 |
| Mg | 7,65 | 298 | 8,5 |
| Ar | 15,76 | 71 | 7,0 |
| Fe | 7,89 | 320 | 75,0 |
| Zn | 9,39 | 330 | 29,0 |
| Kr | 14,00 | 160 | 5,2 |
| Sr | 5,69 | 220 | 15,5 |
| Cd | 8,99 | 310 | 7,4 |
| Xe | 12,13 | 280 | 6,5 |
| Hg | 10,35 | 300 | 8,0 |

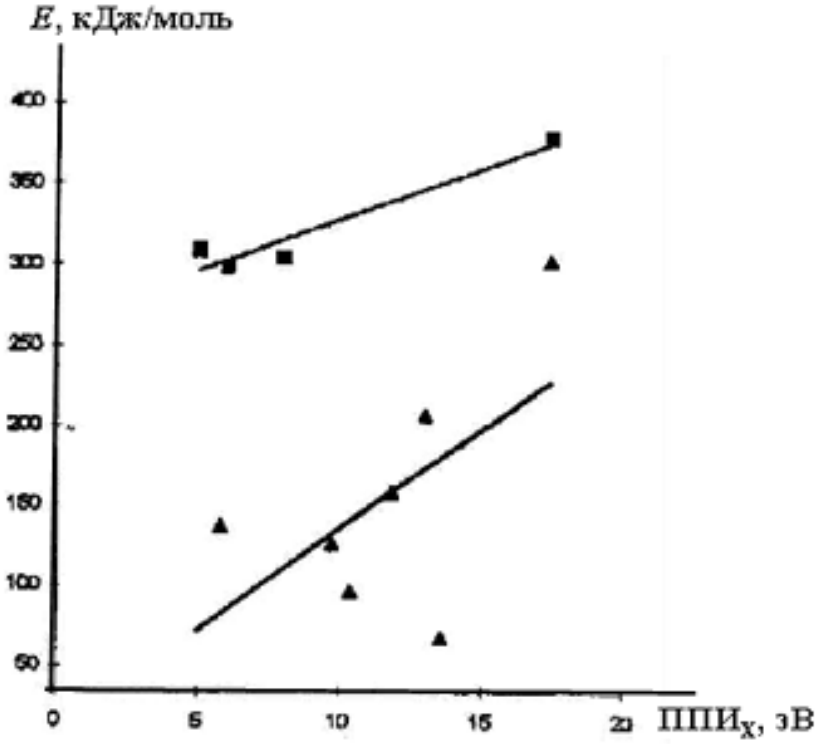



**Рис. 21. Зависимость энергии связи Cd–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

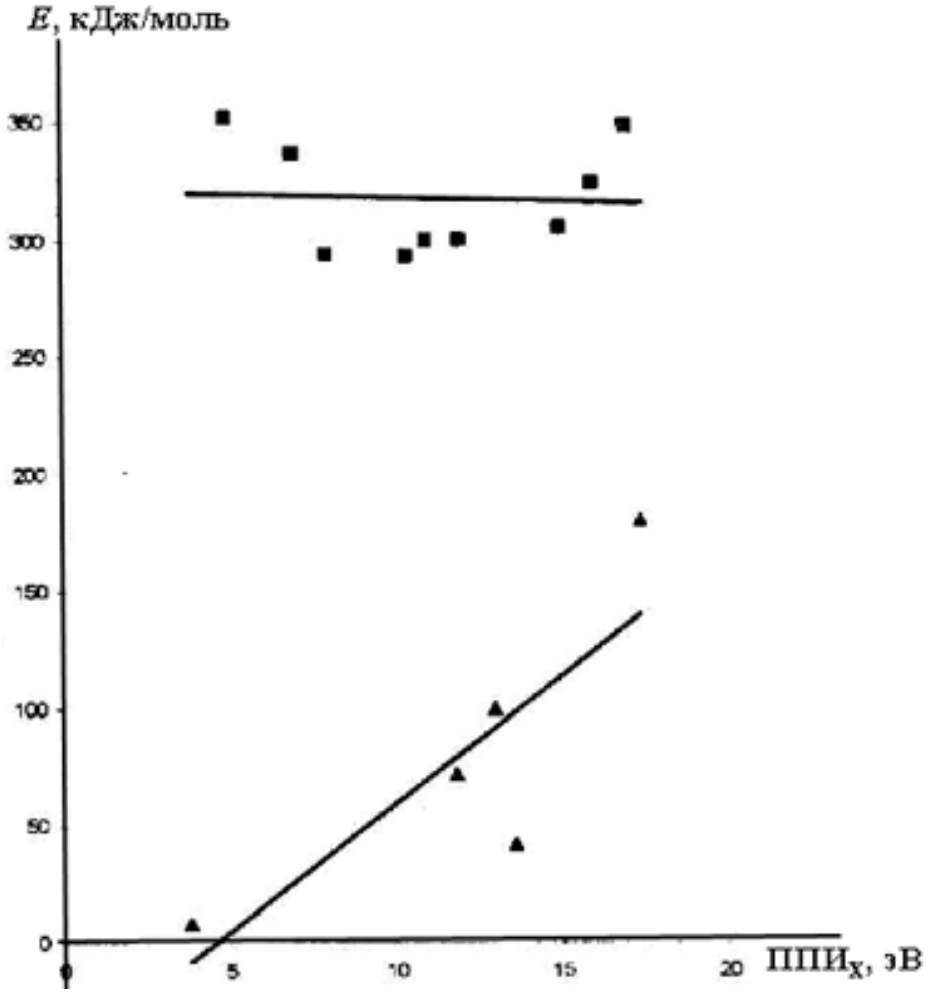



**Рис. 22. Зависимость энергии связи Hg–X от первого потенциала ионизации атома X:**

**■ – расчетные данные; ▲ – экспериментальные данные.**

Сопоставление свойств аномальных и нормальных элементов показывает, что в первом случае имеется дополнительное препятствие для проникновения электрона извне в наружный слой атома. Это можно наблюдать в двух процессах: 1) при присоединении электрона к нейтральному атому без изменения заряда ядра, т.е. при измерении энергии сродства к электрону и 2) при присоединении электрона к атому с одновременным увеличением заряда ядра на единицу, т.е. при изменении энергии (первого потенциала) ионизации элементов, следующих непосредственно за аномальными элементами в Таблице Менделеева.

В случае инертных газов, когда заряд ядра увеличивается на единицу, электрон извне не может внедриться в наружную электронную оболочку, тогда как в случае всех остальных аномальных элементов при увеличении заряда ядра на единицу электроны проникают в

наружный слой. Аналогия в поведении всех аномальных элементов, как в атомной, так и в молекулярной аномалии, позволяет предположить, что в обоих случаях мы имеем дело с одним и тем же феноменом.

Все вышеизложенное доказывает, что при образовании химической связи между нормальными элементами внешний электрон одного атома внедряется в наружную оболочку другого атома. А когда такое внедрение встречает дополнительное «сопротивление», как в случае аномальных элементов, энергия химической связи резко уменьшается, что и наблюдается экспериментально. Таким образом, аномально низкое значение энергии связи при взаимодействии таких элементов объясняется их особыми свойствами.

Имеется определенная корреляция между разницей в первых потенциалах ионизации и энергией связи в соединениях с аномальными элементами. И действительно, разность между ППИ таких элементов, как Zn, Cd и Hg и следующими непосредственно за каждым их них Ga, In и Te составляет 3,40; 3,22 и 7,30 эВ соответственно, а энергия связи в двухатомных молекулах $Zn_2$, $Cd_2$ и $Hg_2$ равна соответственно 18,4; 7,4 и 7,5 кДж/моль. Аналогичная картина наблюдается для других аномальных элементов второй группы – Be, Mg и Ca и следующих за ними B, A1 и Sc. Разность в ППИ Ca и Sc, Be и B и Mg и Al составляет соответственно 0,4; –1,0 и –1,66 эВ, а энергия связи в двухатомных молекулах $Ca_2$, $Be_2$ и $Mg_2$ составляет 150, 59 и 8,5 кДж/моль. Снижение энергии связи в данном ряду аномальных элементов близко к значению разности первых потенциалов ионизации между этими аномальными элементами и элементами, непосредственно следующими за ними в Таблице Менделеева. Так, например, эта разность для Ca, Sc, Be, B и Mg составляет соответственно 0,41; –1,02 и –1,66 эВ, а разница в энергиях связи между аномальными и нормальными атомами с такими же ППИ составляет соответственно 0,5; 2,2 и 2,5 эВ.

Теперь попробуем исследовать явление аномального поведения этих элементов; оценим количественно физическую природу этого явления, т.е. посмотрим, приемлемо ли предположение о единственности действия электростатических сил в случае аномальных элементов. Воспользуемся для этой цели моделью атома Бора, предложенной им в 1913 г. для теоретических расчетов. В этой модели электрон вращается вокруг ядра по круговой орбите. Энергия атома, по этой модели может быть найдена по уравнению:

$$E_i = E_и(Z - S_n)^2\, n \qquad (40)$$

где $Z$ — заряд ядра $i$-го атома; $S_n$ — член, учитывающий межэлектронное отталкивание; $n$ — число электронов; $Eи$ — энергия ионизации атома водорода, 13,599 эВ

В 1913 г. Бор предложил также уравнение для расчета сил отталкивания электронов,

вращающихся вокруг ядра в одном кольце:

$$S_n = \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{i=n-1}\cos ec(i\pi/n) \qquad (41)$$

Значения $S_n$ приведены в табл. 10.

**Таблица 10. Влияние числа электронов на значение $S_n$**

| *N* | $S_n$ | *n* | $S_n$ | *n* | $S_n$ | *n* | $S_n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 5 | 1,377 | 9 | 3,328 | 13 | 5,565 |
| 2 | 0,250 | 6 | 1,828 | 10 | 3,863 | 14 | 6,159 |
| 3 | 0,577 | 7 | 2,305 | И | 4,416 | 15 | 6,764 |
| 4 | 0,957 | 8 | 2,805 | 12 | 4,980 | 16 | 7,379 |

Уравнение (40) было использовано для расчета энергии атомов, построенных по модели Бора и имеющих разные заряды ядра и разное число электронов. Эти расчеты показали, что когда заряд ядра постоянен, только определенное количество электронов может находиться в электронной оболочке (табл. 11).

**Таблица 11. Влияние заряда ядра и числа электронов на энергию атомов**

| *N* | Энергия атома, кДж /моль, при *Z* | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **1** | 2 | **3** | **4** | **5** | **6** |
| 1 | 1311 | 5244 | 11799 | 20976 | 32775 | 4719 |
| 2 | 1474 | 8030 | 19829 | 36872 | 59159 | 868 |
| 3 | 703 | 7964 | 23473 | 46083 | 76941 | 11566 |
| 4 | 10 | 5704 | 21888 | 48558 | 85718 | 13336 |
| 5 | — | 2544 | 17267 | 45099 | 86041 | 1400 |
| 6 | — | — | — | 37109 | 79145 | 1369 |

Если ядро содержит только один протон, т.е. заряд ядра равен единице, то присоединение второго электрона, в соответствии с уравнением (40), протекает с выделением энергии, а присоединение третьего электрона требует существенной затраты энергии, т.е. становится термодинамически невозможным. Когда заряд ядра равен 4, 5, 6, 8 или 10, число присоединяемых электронов, согласно модели, составляет 4, 5, 5, 6 или 7 соответственно. Зависимость числа электронов, вращающихся в одном кольце, вокруг ядра, от заряда ядра

приведена на рис. 23.

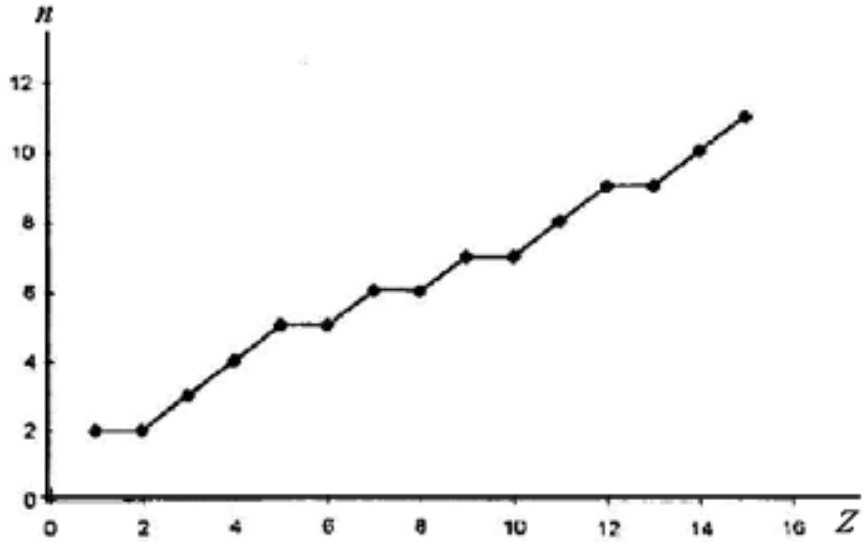


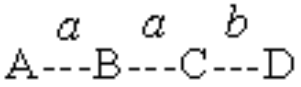

**Рис. 23. Зависимость числа электронов, вращающихся в одном кольце, вокруг ядра, от заряда ядра.**

Теперь посмотрим, что произойдет, если частица с зарядом ядра 10, имеющая семь электронов в наружной оболочке, присоединит дополнительный, восьмой, электрон. Поскольку атомные радиусы не превышают 3 Å, то электрон, находящийся на расстоянии 10 Å от такой частицы, будет воспринимать ее как некое ядро с зарядом 3 (10 – 7). Поэтому в соответствии с электростатикой, восьмой электрон будет присоединяться к частице в другой электронный слой, что качественно согласуется со слоистым строением электронных оболочек.

Присоединение последующих дополнительных электронов при одновременном увеличении заряда ядра снова приведет к появлению новой электронной оболочки с координированным в ней определенным числом электронов. Таким образом, когда увеличиваются заряд ядра и число электронов, мы вправе ожидать появления новой электронной оболочки, в которой максимальное число связывающих электронов меньше, чем заряд ядра.

Попробуем оценить, сколько энергии выделится при образовании следующего электронного слоя (т.е. при присоединении одного электрона) с одновременным увеличением заряда ядра на единицу. Это, например, может произойти при переходе электрона от атома с зарядом ядра, допустим 5, и максимальным числом электронов в оболочке, окружающей этот атом, к атому с зарядом ядра 6, в результате которого образуется второй электронный слоя у этого атома. Ближайший к ядру слой будет содержать максимальное число электронов (на один меньше, чем заряд ядра), следующий слой будет содержать только один электрон.

Посмотрим теперь, как, согласно модели, будет меняться ППИ при увеличении заряда ядра. Сначала воспользуемся простой моделью для оценки ожидаемого изменения энергии при присоединении электронов к следующему слою по сравнению с той энергией, которая имела бы место при переходе электрона в уже существующий другой слой. Наша модель представляет собой простую равновесную систему зарядов (ядро, электроны), которую можно представить следующей схемой:




Точки A, C и D — соответствуют электронам, B — ядро с зарядом Z, электроны A и C находятся в одном электронном слое, электрон D переходит в другой более удаленный от ядра слой. Отрезки AB и BC обозначим *a*, а CD – *b*. В этой цепочке не станем учитывать влияние электрона A, рассмотрим только взаимодействие ядра с электронами C и D и электронов C и D друг с другом. Если система равновесна, то действующие в ней силы уравновешены. Тогда, в соответствии с законом Кулона:

$$Ze^2/(a+b)^2 = e^2/b^2 \qquad (42)$$

Из уравнения (42) получаем

$$Z^{0,5}b = a + b \qquad (43)$$

или

$$a = b(Z^{0,5} - 1) \quad \text{и} \quad b = a/(Z^{0,5} - 1) \qquad (44)$$

Теперь с помощью уравнения (44) оценим разницу в потенциальной энергии электронов C и D для случая, когда, допустим, Z = 2. В этом примере расстояние *b* будет почти в 2.5 раза больше расстояния *a*. И соответственно абсолютное значение энергии электрона C будет существенно меньше, чем для электрона D. И действительно, перевод электрона на более удаленную от ядра орбиту всегда требует затраты энергии.

Какое же заключение может быть сделано из всего вышеизложенного? Что можно ожидать от эксперимента, если предположить, что только электростатические силы взаимодействия в атоме являются существенными? В общем случае мы вправе ожидать, что электроны в атоме распределяются по слоям. С увеличением заряда ядра должно увеличиваться максимальное число электронов в соответствующем слое. Однако так как повышение максимального числа электронов отстает на единицу от повышения заряда ядра, мы наблюдаем, согласно теории, постоянное число электронов в каждом слое. Таким образом, ожидаемая зависимость ППИ от заряда ядра имеет периодический характер, и начало заполнения следующего электронного слоя сопровождается резким снижением потенциала

ионизации.

Полуколичественная оценка может быть сделана на основе найденной зависимости максимального числа электронов, которые могут находиться в одном кольце, от заряда ядра (см. рис. 23). Расчет такой зависимости выполнен для модели, в которой электроны, вращающиеся вокруг ядер, находятся в одном кольце. В реальных же атомах электроны распределены по разным уровням и вращаются вокруг ядер, находясь не на одной, а на разных орбитах. Оценка, сделанная на основе данных, приведенных на рис. 22, позволяет предположить, что при заряде ядра 8 максимальное число электронов в одном слое не должно превышать шести, хотя согласно этим расчетам, образование нового слоя с несколькими электронами происходит при меньшем заряде ядра. При заряде ядра (2–4) максимальное число электронов в одном слое примерно соответствует заряду ядра. При $Z$ = 9–13 максимальное число электронов меньше заряда ядра на два или три.

Итак, согласно модели, когда заряд ядра увеличивается с одновременным увеличением числа электронов, то, начиная с $Z$ = 6, электроны начинают переходить в следующий электронный слой. Это происходит, когда шестой электрон приходит в слой, уже содержащий пять электронов. Энергия системы (атома) повышается, а переход электрона в следующий слой обуславливает выигрыш в энергии. Однако этот выигрыш значительно меньше, чем в случае, когда четвертый электрон связывается атомом с зарядом $Z$ = 4, а три электрона в слое окружают это ядро.

Теперь рассмотрим более сложный случай и попытаемся установить, как же электроны распределяются по энергетическим слоям в атомах. Используя уравнение (44), определим энергию атома при различном распределении электронов в слоях. Пусть это будет атом с зарядом ядра 40, в котором 16 электронов распределены по двум слоям.

Результаты такого расчета представлены на рис. 24, из которого видно, что максимальный выигрыш в энергии наблюдается, когда электроны поровну распределены между слоями.

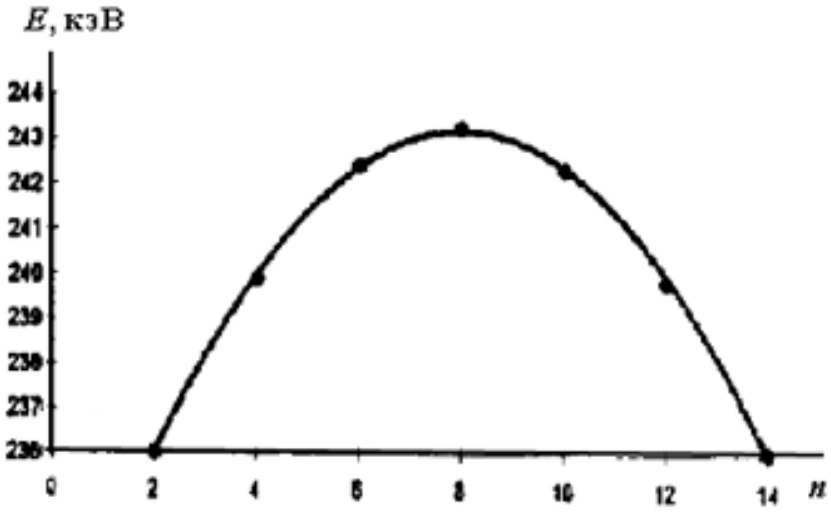



**Рис. 24. Зависимость потенциальной энергии модельной частицы (*Z* = 40, *n* = 16) от числа электронов в первом слое**

Таким образом, согласно этой упрощенной модели, атом имеет слоистую структуру, т.е. ядро атома окружено электронными слоями, в которых число электронов одно и то же, близкое к шести (в атомах, начиная с Z = 6). Увеличение числа электронов в наружном слое при одновременном увеличении заряда ядра приводит к выигрышу энергии, когда число электронов в этом слое достигает пяти. Число электронов в наружном слое лимитировано и не зависит от заряда ядра. Это объясняется тем, что при увеличении числа электронов в наружном слое выше 5 с одновременным увеличением заряда ядра дополнительный электрон начинает заполнять следующий, становящийся уже наружным, слой.

Сравним данные, рассчитанные с помощью этой модели, с результатом экспериментального определения потенциалов ионизации (рис.25).

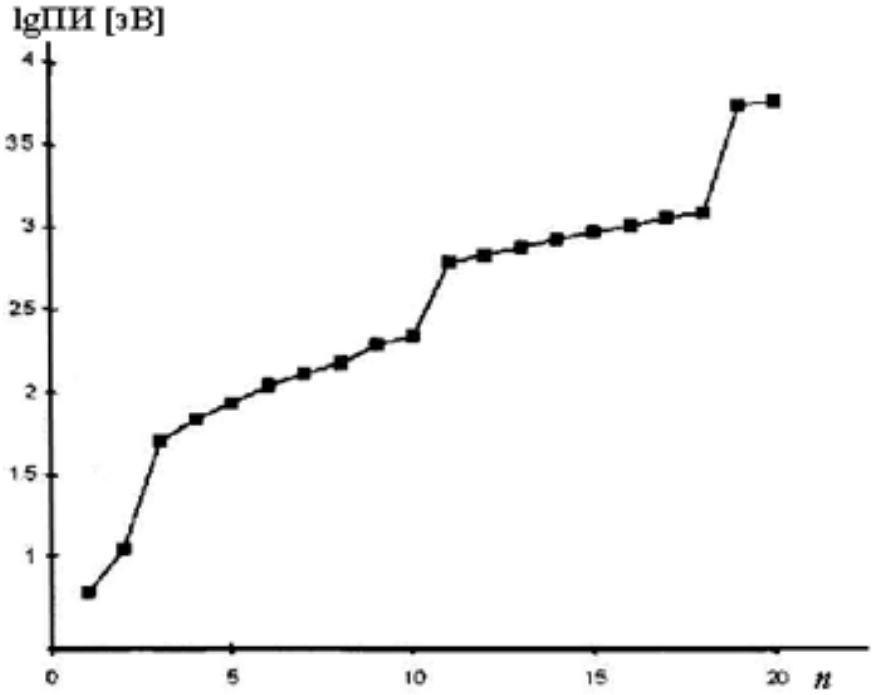



**Рис. 25. Зависимость потенциала ионизации Ca от числа отрываемых электронов**

Точки на одном участке прямой (см. рис.25) принадлежат электронам, находящимся в одном электронном слое. Эксперименты свидетельствуют, что в пределах одного периода увеличение заряда ядра, сопровождаемое увеличением числа электронов в наружном слое, приводит к росту первого потенциала ионизации. ППИ непрерывно возрастает до тех пор, пока один слой не заполнится полностью, после чего резко уменьшается.

Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей числа электронов в атоме от заряда ядра в первом приближении свидетельствует об адекватности электростатической модели реальной картине.

Однако наблюдаются и определенные расхождения между расчетом и экспериментом. Так, согласно расчетам, максимальное число электронов в одном слое должно быть не более шести, а из эксперимента известно, что оно равно восьми. Это несоответствие может быть объяснено следующим образом. При расчетах были сделаны предположения, что электроны в атоме вращаются вокруг ядра только по одной орбите, т.е. в одной плоскости, и что электроны наружного слоя полностью экранированы от ядра электронами внутренней оболочки.

В реальном атоме полное экранирование электронов наружного слоя электронами

внутренних слоев отсутствует. Поэтому положительный заряд, действующий на внешние электроны, в действительности выше, чем это дает расчет по модели. Если согласиться с таким объяснением, то следует ожидать гораздо лучшего совпадения расчетных и экспериментальных данных для атомов с одним электронным слоем, чем с несколькими.

Для атомов с большим зарядом ядра эффект экранирования меньше. При полном экранировании предполагается, что на электроны внешнего слоя действует эффективный заряд ядра, равный разности между зарядом ядра атома и суммой зарядов электронов внутренних слоев. Таким образом, при увеличении заряда ядра степень экранирования внешних электронов внутренними уменьшается. Если атом имеет заряд ядра 12, два электрона на первой оболочке и восемь электронов на второй, то степень экранирования двух наружных электронов внутренними (2 + 8) будет выше, чем в случае системы с зарядом ядра 13 и тремя внешними электронами, хотя в обоих случаях на внутренних оболочках расположено по 10 электронов. Это означает, что в первом атоме эффективный заряд, близкий к 2 (12 – 10), взаимодействует с двумя наружными электронами, а во втором — эффективный заряд (больше чем, 3), взаимодействующий с тремя электронами, находящимися во внешнем слое. В первом атоме максимальное число электронов в наружном слое равно двум, во втором – больше трех. Таким образом, предположение об уменьшении степени экранирования наружных электронов электронами внутренних слоев объясняет не только расхождение между рассчитанным максимальным числом электронов в слое (6) и экспериментальным (8), но и особые, или аномальные, свойства элементов второй группы, наружный слой которых содержит по два электрона. (Напоминаем, что все эти элементы имеют отрицательные значения энергии сродства к электрону.)

Согласно экспериментальным данным, по мере заполнения наружного слоя электронами, сродство атомов одного периода к электрону возрастает. Это означает, что увеличивается и способность атома присоединять электрон, т.е. с ростом заряда ядра экранирующее действие внутренних слоев уменьшается. Соответственно, максимальный экранирующий эффект наблюдается, когда наружный слой содержит один или два электрона. В соответствии с моделью (см. рис. 25) атом, содержащий в наружном слое один электрон, при $Z = 1$ способен присоединить второй электрон, поскольку в первом слое может быть координировано максимум два электрона, т.е. реакция $H + e \rightarrow H^-$ возможна. А атом с зарядом ядра 2 и двумя электронами в слое не может присоединить третий электрон, т.е. реакция $He + e \rightarrow He^-$ невозможна, что и подтверждается экспериментально. Таким образом, для элементов первого периода расчет и эксперимент полностью совпадают.

Расхождение теоретических и экспериментальных данных начинается с элементов второго периода, т.е. когда появляется третий электрон, который должен быть присоединен

наружной оболочкой. Атом с тремя электронами во внешнем слое, в соответствии с расчетными данными, не должен присоединять четвертый электрон, тогда как в действительности это имеет место. Это происходит потому, что эффективный заряд ядра, действующий на этот внешний электрон (притягивающий его), в действительности выше, чем просто определенный как порядковый номер минус число внутренних электронов. Иными словами, мы снова подчеркиваем, что неполное экранирование ядра внутренними электронами ответственно за расхождение результатов расчета и эксперимента (начиная с элементов второго периода).

Какое же основное заключение отсюда следует? Предложенная модель объясняет аномально низкие значения ППИ качественно и полуколичественно, а также аномально низкие значения сродства к электрону и энергии химической связи некоторых элементов. Аномальное отклонение в значении энергии связи для этих элементов связано с аномально низкими значениями ППИ и сродства этих атомов к электрону.

Сравнение сродства к электрону и ППИ этих элементов дает основание утверждать, что эти аномальные свойства связаны с вхождением дополнительного электрона в наружный электронный слой атома без соответствующего изменения заряда ядра (энергия сродства к электрону) и с одновременным симбатным изменением заряда. В обоих случаях аномальное поведение является следствием дополнительной затраты энергии на вхождение электрона в наружную электронную оболочку атома. Все аномальные элементы могут быть разбиты на две группы. Первую составляют элементы, содержащие в наружном электронном слое по два электрона: Be, Mg, Ca, Se, Ba, Zn, Cd, Hg, Fe, Mn, вторую группу – элементы с восемью наружными электронами, т.е. инертные газы (кроме He).

При повышении заряда ядра аномальных элементов этой первой группы на единицу дополнительный электрон входит в существующий наружный слой, тогда как для элементов второй группы это связано с образованием нового электронного слоя, так как восьмиэлектронный слой не может присоединять электронов. Поэтому процесс связывания электронов при повышении заряда ядра на единицу для аномальных элементов протекает со значительно меньшим выигрышем энергии по сравнению с нормальными элементами.

Кроме данного объяснения аномального поведения ряда элементов может быть рассмотрен несколько другой вариант объяснения

Как было сказано выше, значения сродства к электрону для второй группы аномальных элементов, имеющих по два электрона в наружном слое, имеют отрицательные знаки. В нашей системе знаков это означает, что на присоединение электрона к этим элементам нужно затратить энергию.

В то же время известно, что эти элементы образуют молекулы, например $Zn_2$ (Zn–Zn)

или $Cd_2$ (Cd–Cd). Энергия связи в этих молекулах чрезвычайно мала (для $Zn_2$, например, ~18 кДж/моль). Противоречие между отрицательным значением энергии сродства к электрону и возможностью, несмотря на это образовывать связь, т.е. все-таки внедряться в электронную оболочку, может быть объяснено следующим образом.

Согласно приведенному выше объяснению, которое можно назвать *первым,* основной вклад в энергию связи вносят концентрация положительного заряда (примерно 70%) и сродство атома к электрону.

Согласно *второму объяснению,* выигрыш в энергии при образовании связи происходит в результате повышения эффективного заряда ядер взаимодействующих атомов. Фактически оба способа объяснения идентичны и разница лишь заключается в акценте на действующие силы. И действительно, оба эти способа исходят из Первого дополнения к G-теории: связывающий электрон одного атома входит в наружную электронную оболочку другого атома. Согласно первому объяснению, основными силами, удерживающими образовавшуюся электронную пару, являются силы электростатического притяжения за счет эффективного заряда ядер двух атомов. Эти силы направлены перпендикулярно к оси, соединяющей центры тяжести ядер атомов (рис. 26).

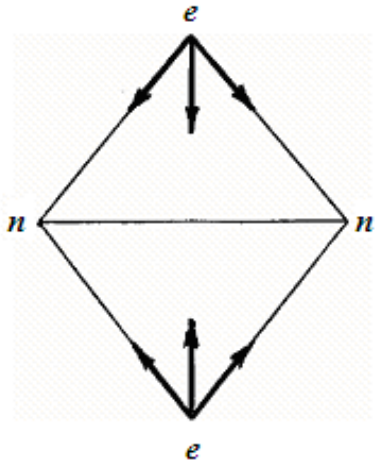



**Рис. 26. Возникновение эффективных зарядов в модельной системе**

Второе объяснение может быть проиллюстрировано, если разложить на составляющие силы, рассмотренные в первом методе (по две составляющих от каждого атома) (см. рис. 26). В обоих случаях выигрыш в энергии при образовании химической связи объясняется тем, что энергия взаимодействия электронов и ядер пропорциональна квадрату заряда ядра.

В ходе расчета энергии гетероядерной связи мы нашли не только саму энергию, но и расстояния электронов ($x_1$ и $x_2$) от обоих ядер, а также параметр $a$ (см. рис. 3). Зная $x_1$, $x_2$ и $a$, можно рассчитать расстояние связывающего электрона от ядра. Зная же это расстояние,

легко рассчитать эффективное значение заряда ядра атома по отношению к связывающим электронам, (далее просто увеличение эффективного заряда ядра), соединенного с другим атомом, а по разнице энергий разделенных и объединенных атомов – выигрыш в энергии при образовании связи.

С помощью этой простой схемы мы рассчитали изменение эффективного заряда ядра атома А в молекуле типа А—В (рис. 27), при неизменном ППИ атома А (5 эВ) в зависимости от ППИ атома В.

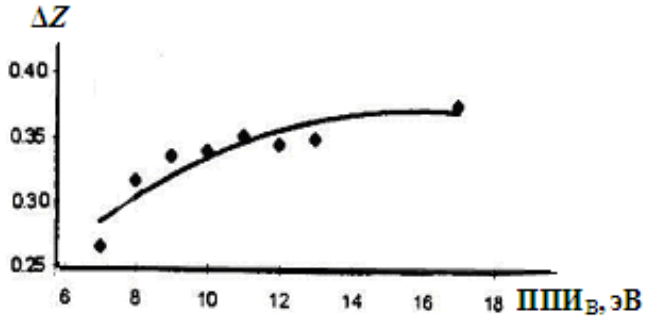



**Рис. 27. Зависимость изменения эффективного заряда атома А (ППИ = 5 эВ) от ППИ атома В в соединении АВ.**

Как видно из рис.27, с ростом первого потенциала ионизации атома В эффективный заряд атома А увеличивается. Когда взаимодействуют одинаковые атомы, электронная пара располагается симметрично относительно обоих ядер, и изменение эффективного заряда для обоих ядер одинаково. При образовании ковалентной связи между атомами с отрицательным значением энергии сродства к электрону эффективный заряд ядер увеличивается на 0,26–0,37; это объясняет, почему связь образуется, хотя к этим атомам электрон не присоединяется.

Как видно из рис. 27, кривая изменения эффективного заряда от ППИ носит затухающий характер, и повышение эффективного заряда не может быть больше единицы. Это позволяет объяснить, почему именно инертные газы (вторая группа аномальных элементов) не взаимодействуют друг с другом. Для образования ковалентной связи между атомами инертных газов необходимо увеличить эффективный заряд ядер больше, чем на единицу.

Кроме того, результаты расчета (увеличение эффективного заряда меньше, чем на единицу) объясняют и правило валентности. Число электронов в наружном слое центрального атома при объединении нескольких атомов не может быть больше, чем число электронов во внешней оболочке атома инертного газа, следующего за центральным атомом в Таблице элементов Менделеева.

В процессе присоединения атомов к центральному атому число электронов в их наружных оболочках увеличивается с одновременным увеличением эффективного заряда ядра. Но когда число электронов в наружном слое достигает восьми, образование следующей ковалентной связи (электронной пары) не происходит, так как для внедрения девятого электрона в наружную оболочку центрального атома необходимо увеличение эффективного заряда ядра более чем на единицу.

Необходимо также подчеркнуть, что в соответствии с G-теорией образование химической связи любого типа сопровождается увеличением эффективного заряда любого атома на 0,2–0,4. Согласно модели (см. рис. 26, 27), для увеличения максимального числа электронов в наружном электронном слое с двух до трех необходимо, чтобы эффективный заряд ядра увеличился на 0,2–0,3 единицы, а для увеличения максимального числа электронов с восьми до девяти или с девяти до десяти эффективный заряд должен увеличиться на 3,5 и 5 единиц.

Увеличение эффективного заряда ядра согласно рис.26 обусловлено тем, что каждое из ядер соединяемых атомов, не только притягивает связывающие электроны к себе, но и одновременно увеличивает силу притяжения связывающих электронов к ядру атома, с которым данный атом связан химической связью, т. е. повышает эффективный заряд связываемых ядер.

Суммарный выигрыш в энергии при образовании химической связи можно разделить на две части

1) выигрыш энергии за счет вхождения электрона одного атома во внешнюю оболочку другого. Выигрыш энергии за счет этого вклада составляет 5 -7% от общего выигрыша энергии.

2) выигрыш энергии за счет повышения эффективного заряда ядер связываемых атомов составляет 94 – 96% от общего выигрыша энергии.

Так, например, в случае образования молекулы водорода выигрыш энергии за счет первого вклада составляет 5,7% , а за счёт второго, соответственно, 94,3%.

Выяснение соотношения вкладов позволяет ответить на вопрос, почему свободные атомы не присоединяют более одного электрона, а при образовании, например, молекулы метана ($CH_4$) во внешнюю оболочку атома углерода входят дополнительно четыре электрона, а при образовании двойных и тройных связей во внешнюю оболочку каждого из связываемых атомов входят две и три пары электронов.

Первое дополнение к G-теории химической связи позволяет глубже понять физическую природу химической связи. В процессе образования прочной связи (гомо- и гетероядерной) электрон каждого из взаимодействующих атомов входит в наружную оболочку

другого атома. Приведенное выше объяснение аномального поведения некоторых элементов позволяет понять другие важные явления, связанные с образованием связи, такие, как правило валентности, донорно-акцепторная и ван-дер-ваальсова связи.

### *1.7.1. Правило валентности*.

В начале 19-го столетия был сформирован научный фундамент химии: атомно-молекулярная теория строения и превращений химических веществ. В рамках этого учения было установлено, что химические вещества (молекулы) состоят из атомов, связанных друг с другом химической связью. Бутлеровым и Купером были сформулированы правила строения органических веществ (в первую очередь, правило о четырех-валентности углеродного атома), позволившие предсказывать структуру органических соединений.

Периодический закон, правила Льюиса и резонанса дали возможность систематизировать элементы, различные химические связи, писать в большинстве случаев структурные формулы веществ и предсказывать по аналогии их физические и химические свойства. Однако, одновременно с этим встал вопрос о физической природе химической связи, а так же всех перечисленных выше законов и правил. Неясной оставалась проблема и относительно теории строения:

Почему только два электрона (по одному от каждого атома), а не один или три, участвуют в образовании связи? Почему атомы в ходе образования связей стремятся достроить свой наружный электронный слой до строения наружной оболочки ближайшего инертного газа? Почему есть исключения из этого правила и т.п.? Почему все физические и химические свойства (кроме валентности) элементов 2го-3го периода изменяются с периодом 8 элементов, а валентность (основное химическое свойство элементов) с периодом 4 элемента, т.е. почему валентности пар элементов литий-фтор, берилий-кислород и бор-азот равны между собой и составляют 1,2 и 3,соответственно. Все эти вопросы возникли в ходе развития традиционной (классической) химии как науки. Начиная с 30-х годов, традиционное направление в химической науке было заменено квантовомеханическим, которое, как было показано нами ещё в 1980 году, в принципе не могло ответить на указанные выше очередные вопросы, возникшие в ходе классического развития химии. Основным очередным вопросом являлся вопрос о физической природе химических явлений законов и правил, а исходными сущностями квантовомеханических объяснений являлись такие понятия как Ψ – функция, спин, обменная энергия, квантовые числа, орбитали, принцип Паули, правило Хунда и т.д. не имеющие физического смысла.

Понимание физической природы аномального поведения ряда элементов помогло нам

объяснить физическую природу валентности; связь между первым потенциалом ионизации, сродством к электрону и числом электронов в наружном энергетическом слое с физическими и химическими свойствами элементов и природу их периодического изменения; физический смысл Периодического закона.

Кроме того, нам удалось понять физическую природы насыщаемости ковалентной связи и физическую природу правила Льюиса. Вместо простой констатации факта о том, что молекула образуется из атомов, которые связываются друг с другом за счет образования совместной пары электронов, расположенных на атомных орбиталях связываемых атомов, и что наиболее важным условием образования стабильного соединения является стремление атомов достраивать свою наружную электронную оболочку до конфигурации ближайшего инертного газа, мы предложили следующее объяснение.

Согласно решению системы уравнений стало понятным следующее.

- Минимальное количество энергии в процессе образования двухатомных молекул достигается, когда два электрона (не один и не три) вращаются между связываемыми атомами на орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов.
- Каждый из связываемых атомов предоставляет по одному электрону для образования одной ковалентной химической связи (т.е. число электронов в наружной оболочке атома определяет количество ковалентных связей, которые данный атом может образовывать);
- В процессе образования ковалентной связи между двумя атомами число электронов в наружном энергетическом слое каждого из взаимодействующих атомов увеличивается на единицу.

Межэлектронное отталкивание (между электронами наружных слоев атомов) лимитирует число электронов, которые могут войти в наружный электронный слой атома при образовании химической связи. Именно поэтому лимитировано и число связей, которое данный атом может образовывать. Например, число электронов в наружной энергетической оболочке атома с учетом дополнительного электрона, пришедшего от другого атома в процессе формирования связи, не может превышать восьми, для атомов второго и третьего периода Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Восемь электронов в наружном слое содержат инертные газы неон и аргон. Т.е. количество простых ковалентных связей, которое может образовать атом, не определяется его стремлением достроить свою электронную оболочку до оболочки ближайшего инертного газа (положение, не только не имеющее физического смысла, но хуже того, имеющее антропофизический смысл), а определяется тем, что после достижения в ходе образования химических связей оболочки инертного газа атом теряет возможность образовывать новые связи.

### 1.7.2 *Донорно-акцепторные связи*

В ходе образования двойных и тройных связей две и три пары электронов каждого из соединяемых атомов входят во внешнюю оболочку другого

Объяснение механизма образования двойных и тройных связей позволяет объяснить образование донорно-акцепторных связей между атомами

Согласно G-теории химической связи при образовании простой ковалентной связи между двумя атомами по одному электрону от каждого из связываемых атомов входят во внешнюю оболочку другого и электроны, связывающие атомы (связывающие электроны) вращаются в плоскости перпендикулярной оси соединяющей ядра связываемых атомов.

В случае донорно-акцепторной связи только электроны атома донора переходят во внешнюю оболочку атома акцептора. Количество электронов во внешней оболочке атома донора после образования химической связи не меняется, а количество электронов во внешней оболочке атома акцептора увеличивается на два электрона.

Так же, как и в случае ковалентной связи, связывающие электроны вращаются в плоскости перпендикулярной оси соединяющей ядра связываемых атомов, т.е. модель донорно-акцепторнй связи идентична модели ковалентной связи.

G-теория химической связи позволяет ответить на основные вопросы связанные с самим фактом существования наряду с ковалентной связью донорно-акцепторной и объяснить основные закономерности ее образования, т.е. согласовать теорию с экспериментальными данными.

Для того чтобы согласовать теорию с экспериментом было необходимо ответить на следующие вопросы:

1) Почему независимо от количества у атома донора свободных электронов (электронов, не участвующих в образовании ковалентных связей) только два электрона атома донора становятся связывающим при образовании одной донорно-акцепторной связи?

2) Почему, если, как указывалось выше, согласно теории, модель донорно-акцепторной связи идентична модели ковалентной химической связи, донорно-акцепторная связь примерно в два раза слабее, чем ковалентная согласно экспериментальным данным?

3) Почему донорно-акцепторная связь образуется между атомами только в том случае, когда эти атомы уже исчерпали свои возможности образования ковалентных связей?

Как указывается во втором вопросе, модель донорно-акцепторной связи идентична модели ковалентной связи. Расчеты, выполненные для модели ковалентной связи (см. Таб. 6) показали, что химическая связь образуется только в том случае, если два электрона (не один и не три) являются связывающими.

Как указывается во втором вопросе, согласно экспериментальным данным энергия ковалентной связи примерно в два раза больше чем энергия донорно-акцепторной. Соответственно, выигрыш в энергии при её образовании в два раза меньше, чем при образовании ковалентной связи. Выигрыш энергии при образовании связи является фактором, определяющим порядок образования связей. В первую очередь должны образовываться связи, при образовании которых выделяется больше энергии, т.е. ковалентные связи. Донорно-акцепторные связи могут образоваться, если возможности образования в системе ковалентных связей исчерпаны, что является феноменологическим ответом на третий вопрос.

Для того чтобы ответить на второй вопрос рассмотрим на примере элементов второго и третьего периодов, в каких случаях согласно G-теории следует ожидать образования донорно-акцепторных связей. Атомы элементов первой, второй и третьей группы второго и третьего периодов содержат во внешнем слое 1, 2 и 3 электрона, соответственно. После образования всех возможных ковалентных связей их внешняя оболочка будет содержать 2, 4 и 6 электронов, соответственно. Эти атомы, связанные в молекулах ковалентными связями, могут являться атомами акцепторами при образовании донорно-акцепторной связи.

Атомы элементов пятой, шестой и седьмой групп второго и третьего периодов содержат во внешнем слое 5, 6, и 7 электронов, соответственно. Согласно G-теории атомы этих элементов могут образовать три, две и одну ковалентную связь, соответственно. После образования всех возможных ковалентных связей их внешняя оболочка будет содержать 8 электронов. Из этих восьми электронов часть электронов участвует в образовании ковалентных связей, а часть является свободными. После образования ковалентных связей атомы элементов пятой, шестой и седьмой групп второго и третьего периодов содержат во внешнем слое 2, 4, и 6 свободных электронов, соответственно. Эти атомы, связанные в молекулах ковалентными связями, могут являться атомами донорами электронов при образовании донорно-акцепторной связи. Таким образом, можно ожидать образования донорно-акцепторных связей между молекулами, содержащими атомы элементов пятой, шестой и седьмой групп и молекулами, содержащими атомы элементов первой, второй и третьей группы. Синтез таких соединений как

$$H_3B \leftarrow NH_3;\ H_3B \leftarrow N(CH_3)_2;\ F_3B \leftarrow NH_3;\ F_3B \leftarrow O(CH_3)_2;$$

$$Cl_2Be \leftarrow O(C_2H_5)_2;\ Cl_3Al \leftarrow NH_3;$$

здесь (←) стрелкой показана донорно-акцепторная связь

демонстрирует, что экспериментальные данные соответствуют теоретическим ожиданиям. В таблице 12 приведены данные по энергиям и длинам ряда донорно-акцепторных связей.

**Таблица 12. Энергия и длина донорно-акцепторной связи в комплексных соединениях бора**

| Соединение | Энергия связи, кДж/моль | Длина связи, Å |
|---|---|---|
| $F_3B–NH_3$ | — | 1,60 |
| $F_3B–N(CH_3)_3$ | 111 | 1,58 |
| $F_3B–O(CH_3)_2$ | 58 | 1,50 |

Ковалентная связь между бором и кислородом и между бором и азотом оценивается величиной порядка 350 кДж/моль. Как указывалось выше электронная энергия молекул, содержащих связи между бором и азотом или кислородом, в одноэлектронном приближении не зависит от происхождения этой связи, не зависит от того, одному или двум атомам принадлежали связывающие электроны до образования связи.

При определении энергии связи от электронной энергии молекулы отнимают электронную энергию фрагментов, на которые распалась молекула в результате разрыва данной связи. В том случае, если ковалентная связь бор – кислород распалась на два радикала, от электронной энергии молекулы отнимают энергию ионизации бора и кислорода, т. е. 8.3 и 13.6 eV. соответственно.

В том случае если донорно-акцепторная связь бор – кислород распалась на два фрагмента $F_3B$ и $:O(CH_3)_2$ от электронной энергии молекулы отнимают удвоенную энергию ионизации кислорода во фрагменте $:O(CH_3)_2$, равную примерно – 24 eV/моль, что на 2.1 eV/моль или 200 кДж/моль больше того, что мы отнимали от энергии молекулы в предыдущем случае.

ППИ фрагментов типа $:O(CH_3)_2$ согласно экспериментальным данным близок по значению ППИ атомов, которым принадлежат несвязывающие электроны. Как указывалось выше, донорами электронов при образовании донорно-акцепторной связи являются атомы элементов 5 – 7 групп, а акцепторами электронов атомы элементов 1 – 3 группы. ППИ элементов, принадлежащих 5, 6 и 7 группам, значительно выше, чем ППИ элементов, входящих в первые три группы таблицы элементов. Как указывалось выше, при сравнении энергий ковалентной и донорно-акцепторной связей мы должны вычитать из энергии молекулы в первом случае сумму ППИ атомов элементов одной из первых трех групп и ППИ атомов 5, 6, или 7 группы. Во втором случае мы должны вычитать величину близкую по значению удвоенному ППИ атомов 5, 6, или 7 группы, т.е. величину значительно большую. Результат, полученный при вычитании (разность), который определяет энергию связи, будет значительно больше в случае ковалентной

связи. Т.е. приведенная полуколичественная оценка, в частном и общем случае, позволяет понять, почему донорно-акцепторная связь значительно слабее, чем ковалентная.

Из методики оценки энергии донорно-акцепторной связи следует, что в том случае, когда ППИ, соединяемых этой связью атомов, близки между собой, энергия донорно-кцепторной связи может быть сравнима с энергией ковалентной связи и даже превосходить последнюю, если ППИ атома донора меньше чем ППИ атома акцептора. При оценке энергии донорно-акцепторной связи между атомом кислорода (13,6) и атомами инертных газов O ←Ar (15,8), O ←Kr (14), O ←Xe (12,1) O ←Rn (10,75) (в скобках ППИ элементов в eV) было найдено, что энергии связей O ←Ar , O ←Kr и O ←Xe равны: - 280, 80 и 500 кДж/моль, соответственно. Т.е согласно данной оценке аргон не может образовать с атомом кислорода донорно-акцепторную связь (энергия связи имеет отрицательное значение), а ксенон может образовать донорно-акцепторную связь, энергия которой в два раза выше, чем энергия ковалетной связи A – O, где A – атом, имеющий ППИ примерно 12 eV и содержащий во внешней оболочке менее восьми электронов. Эта оценка позволяет понять, почему до настоящего времени удалось синтезировать только соединения криптона, ксенона и радона с кислородом и не удалось синтезировать аналогичных соединений с гелием, неоном и аргоном. Корректность этого объяснения подтверждается экспериментальными данными, полученными при изучении химических соединений, содержащих анионы галогенов.

Анионы галогенов содержат во внешней оболочке 8 электронов, из которых 6 (три пары) являются свободными. Также как и в случае инертных газов, анионы галогенов образуют донорно-акцепторные связи с атомом кислорода. Известны и хорошо изучены, как в виде солей, так и в водных растворах такие соединения как хлориты, хлораты и перхлораты металлов и аналогичные им соединения, в которых роль доноров электронов играют анионы брома и иода. Аналогичные соединения фтора пока не получены. ППИ фтора, хлора, брома и иода равны 17,4, 13.0,11,84 и 10,45 eV, соответственно. ППИ аргона, криптона, ксенона и радона равны 15,8, 14, 12,1 10,75 eV. соответственно. Так же, как и в случае инертных газов согласно эксперименту и расчету анионы галогенов образуют донорно-акцепторные связи с атомом кислорода только в том случае, если их ППИ ниже 13,6 eV.

Синтез соединений ксенона с кислородом показал, что атомы кислорода могут являться донорами, но и акцепторами электронов при образовании донорно-акцепторной связи и подтвердил корректность методики оценки энергии донорно-акцепторной связи.

Из методики оценки энергии донорно-акцепторной связи следует, что в том случае, когда ППИ соединяемых этой связью атомов близки между собой, энергия донорно-акцепторной связи может быть сравнима с энергией ковалентной связи и даже превосходить последнюю, если ППИ атома донора меньше чем ППИ атома акцептора.

На протяжении последних 50–ти лет в научной и учебной литературе дискуссируется вопрос о типе связи между серой и атомами кислорода в молекуле серной кислоты. Обсуждаются две возможности:

1) образование двух двойных связей между атомом серы и двумя атомами кислорода и

2) образование двух донорно-акцепторных связей между этими атомами;

в учебниках и учебных пособиях рассматриваются, как преимущества, так и недостатки каждого из вариантов.

Недостатком первого варианта согласно дискуссии является то, что в этом случае нарушается правило октета. Недостатком второго варианта считается то, что в этом случае на атоме серы находится формальный заряд +2. Образование большого положительного заряда на атоме неметаллического элемента с высокой электроотрицательностью считается малоправдоподобным. Кроме того, существенным недостатком второго варианта является то, что в отличие от первого, он противоречит экспериментальным данным, полученным при определении длин связей между серой и кислородом в молекуле серной кислоты.

Экспериментально было установлено, что донорно-акцепторная связь отличается от ковалентной, не только по энергии, но и по длине. Так, например, длина донорно-акцепторных связей бор – кислород и бор – азот составляет 1,5 – 1,6 Å. Длина ковалентных связей между этими атомами варьирует в интервале 1,2 – 1,3 Å. Данные по длине связи соответствовали данным по прочности связи. Чем прочнее связь, тем она короче.

Согласно экспериментальным данным, полученным при определении длин связей между серой и кислородом, в молекуле серной кислоты длина связи между серой и атомом кислорода составляла 1,42 Å, а длина связи между серой и кислородом гидроксила была равна 1,57 Å .

Последние 20 лет авторы учебников для структурной формулы серной кислоты выбирают 1 вариант. Выбор этого варианта определяется тем, что в этом случае на конкретном примере демонстрируется преимущества онтологического (из первых принципов) квантовомеханического описания строения атома по сравнению с предшествующего ему феноменологического. В рамках классического феноменологического подхода связь между феноменологическим (основанном на

экспериментальных данных) описанием электронного строения атома и структурным строением молекул определялась правилом октета. Структурные формулы строились по правилам Льюиса, и в рамках этих правил, структурная формула серной кислоты самим Льюисом предлагалась по второму варианту, т.е. не являлась исключением из предложенных им правил.

В рамках правил Льюиса предполагалось, что при образовании донорно-акцепторной связи две пары свободных электронов, принадлежащие сере, не переходят от серы к кислороду, а входят после образования связи во внешние оболочки обоих связываемых атомов. Согласно правилам Льюиса приобретение серой положительного заряда +2 (основной и единственный аргумент при отказе от предложенной Льюисом структурной формулы) не должно было происходить. Этот аргумент, снабженный ничего не говорящим словом «малоправдоподобно», является просто выдумкой авторов учебников, желающих показать какие дополнительные преимущества дает квантовомеханический подход по сравнению с классическим.

Согласно G-теории сера связана с двумя атомами кислорода донорно-акцепторными связями, в которых сера участвует как донор электронов. Т.к. ППИ серы (10,36 eV) значительно ниже ППИ кислорода (13,6 eV) в этом случае следует ожидать образования донорно-акцепторной связи более прочной и более короткой, чем соответствующая ей ковалентная связь. Согласно оценке, выполненной по методике, описанной выше, в этом случае можно ожидать, что различие в энергиях связей превышает 300 кДж/моль.

### 1.7.3. *Ван-дер-ваальсовы связи*

При взаимодействии атомов с заполненной внешней электронной оболочкой, например, взаимодействие двух атомов инертного газа, химическая связь возникнет вследствие концентрации положительного заряда. В химической литературе такие связи широко известны и называются ван-дер-ваальсовыми связями.

## 1.8. *Второе дополнение к G-теории химической связи*

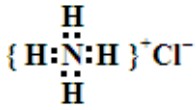
Атомы могут быть связаны друг с другом связями различного типа. Например, в твердых кристаллах атомы могут быть связаны ковалентными (полярными и неполярными) или координационными связями. В жидкостях и растворах атомы одновременно могут быть связаны водородными, координационными и ван-дер-ваальсовыми связями.

Известно, что когда атомы связываются друг с другом различного типа связями, то часто в результате этого процесса прочные связи становятся слабее, а слабые — сильнее.

При этом изменяется и длина связей: более короткие и соответственно более прочные связи удлиняются, а более длинные, наоборот, укорачиваются.

Ван-дер-ваальсовы связи являются слабыми и длинными (длина ~3 Å, а энергия ~3 кДж/моль). Энергия донорно-акцепторных связей в два–три раза меньше энергии ковалентной связи. Для разрыва двойной связи нужно затратить примерно в два раза больше энергии, чем для разрыва одинарной связи между теми же атомами. При этом длина одинарной связи больше, чем двойной и тройной, например длина одинарной и двойной связей между атомами углерода составляет 1,54 Å и 1,34 Å соответственно. При одновременном присутствии связей обоих типов в одной молекуле наблюдается тенденция к их выравниванию. Так, в молекуле бутадиена $CH_2=CH–CH=CH_2$ длина одинарной связи равна 1,46 Å, а двойной – 1,35 Å.

Аналогичная картина наблюдается и в случае карбоксильной группы органических кислот. Это справедливо и тогда, когда центральный атом соединен с другими идентичными атомами ковалентной и донорно-акцепторной связями, как, например, в молекуле хлорида аммония



образующегося в результате взаимодействия аммиака с хлороводородом

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

И хотя механизм возникновения связей здесь различный, но длины связей между азотом и всеми атомами водородами одинаковы. Аналогичная картина наблюдается, когда атомы связаны ковалентными и ван-дер-ваальсовыми связям, например, в соединениях $I_3^-$, $Br_3^-$, $(Cl–I–Cl)^-$, $(Cl–Br–Cl)^-$. Длины и энергии связей между крайними и центральным атомами в каждом из этих соединений одинаковы и имеют промежуточное значение между таковыми для ковалентной и ван-дер-ваальсовой связей (табл.13)

**Таблица 13. Длины связей для некоторых ионов типа $(X–Y–Z)^-$**

| $(X–Y–Z)^-$ | Длина связи, Å | | Стандартная длина связи, Å | |
|---|---|---|---|---|
| | X–Y | Y–Z | X–Y | Y–Z |
| $(I–I–I)^-$ | 2,90 | 2,90 | 2,66 | 2,66 |
| | 2,83 | 3,04 | 2,66 | 2,66 |
| $(Br–Br–Br)^-$ | 2,53 | 2,53 | 2,28 | 2,28 |
| $(Cl–I–Cl)^-$ | 2,36 | 2,36 | 2,32 | 2,32 |
| $(Cl–I–Br)^-$ | 2,38 | 2,50 | 2,32 | 2,47 |
| $(Cl–Cl–Cl)^-$ | — | — | 2,01 | 2,01 |
| $(Cl–Br–Cl)^-$ | — | — | 2,14 | 2,14 |

Особый интерес вызывает связь с участием атома водорода, представляющая собой комбинацию ван-дер-ваальсова взаимодействия и полярной ковалентной связи и известная как *водородная связь*. Такого рода связь схематически можно изобразить как A–H···B, где A–H — проявляет кислотные свойства (A — кислород, галогены, и др.), B — атом с неподеленными электронными парами в наружном электронном слое. (B — также чаще всего кислород и галогены).

При образовании таких связей происходит усиление ван-дер-ваальсовой связи H–B и ослабление ковалентной полярной связи A–H.

Как правило, энергия водородных связей выше энергии ван-дер-ваальсовых, но гораздо ниже обычных ковалентных связей и составляет ~10–30 кДж/моль (табл. 14).

**Таблица 14. Энергия водородных связей некоторых органических и неорганических соединений**

| Связь | Энергия связи, кДж/моль | Связь | Энергия связи, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $CH_3O–H\cdots O(C_2H_5)_2$ | 10,47 | $Cl_3C–H\cdots N(C_2H_5)_3$ | 16,74 |
| $CH_3O–H\cdots N(C_2H_5)_3$ | 12,56 | $Cl_3C–H\cdots OC(CH_3)_2$ | 10,47 |
| $C_6H_50–H\cdots O(C_2H_5)_2$ | 15,49 | $HO–H\cdots OH_2$ | 20,93 |
| $C_6H_50–H\cdots N(C_2H_5)_3$ | 24,28 | $F–H\cdots F–H$ | 29,31 |

Когда образовалась водородная связь A–H···B, расстояние между A и B становится короче, чем в отсутствие атома водорода. Если атомы связаны одинарной или кратной (двойной, тройной) связями, их электронная энергия оказывается гораздо меньше, чем рассчитанная теоретически. Это проявляется при осуществлении реакций горения и гидрирования по кратным связям.

В чем же природа этого явления? Мы объясняем его *электронно-ядерной изомеризацией*. Прежде это явление объяснялось в рамках теории резонанса, исходя из предположения, что молекула представляет собой некий гибрид. Согласно теории резонанса, объяснение этого явления взаимным переходом молекул одного вида в другой некорректно. Согласно Второму дополнению, электроны в молекулах движутся не только в пределах энергетического минимума (энергетической ямы), который определяет электростатическую составляющую химической связи, но и вдоль молекулы с большей скоростью, переходя от одного ядра к другому и обратно. Это доказано экспериментально.

### *1.8.1. Реакции перехода электронов*

Переход электронов между различными веществами можно наблюдать в обыденной жизни. Мы ощущаем легкий электрический разряд, открывая дверцу машины, дотрагиваясь до какого-либо металлического предмета или походив по искусственному ковровому покрытию. В школе нам демонстрировали электростатические явления, заряжая электроскоп статическим электричеством. При этом мы знакомились с двумя типами зарядов. Если потереть стеклянную палочку о кусочек шелковой ткани, электроны со стекла перейдут

на шелк и сообщат ему отрицательный заряд, а стеклянная палочка соответственно зарядится положительно. Если же потереть эбонитовый прут о кусок шерстяной ткани, то электроны с шерсти перейдут на эбонитовый прут, и он зарядится отрицательно. Если дотронуться эбонитовым прутом до металлической сферы электроскопа, то электроны с эбонитового прута перетекут на металлическую сферу и далее на лепестки электроскопа, которые приобретут одинаковый (в данном случае отрицательный) заряд и вследствие этого разойдутся на некоторый угол.

Известно огромное число и других явлений, связанных с переходом электронов: потрескивание сухих волос при расчесывании, слипание листов бумаги, прилипание к телу одежды из искусственных материалов, потрескивание такой одежды при снимании и др. Все эти явления называют электростатическими. Что общего во всех этих явлениях, на осуществление которых мы практически не затрачиваем энергии? Все, что мы делаем, это дотрагиваемся одним предметом до другого, и при этом происходит переход электронов. Точно такие же явления наблюдаются в газовой и жидкой фазах, когда атомы или молекулы подходят близко друг к другу.

Явление перехода электронов изучается в химии уже более 50 лет. Эти явления составляют основу так называемых окислительно-восстановительных реакций, например взаимодействия между ионами железа разной степени окисления

$$*Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow *Fe^{3+} + Fe^{2+}$$

а также реакций в биохимических системах, в которых молекулы белка связаны друг с другом атомами металлов.

На скорость такого рода процессов влияет ряд параметров. Как и следовало ожидать, температура весьма незначительно влияет на их скорость, которая достаточно высока даже при температурах, близких к абсолютному нулю. Основным параметром, влияющим на скорость перехода электронов, является расстояние между взаимодействующими частицами. Скорость перехода электронов $W$ описывается простым уравнением:

$$W = kd \qquad (45)$$

где $d$ – расстояние между центрами взаимодействующих частиц.

Константа скорости перехода зависит от природы взаимодействующих веществ и рассчитывается по уравнению:

$$k = 10^{17}\exp(-2d/L) \qquad (46)$$

где $L$ — коэффициент, зависящий от типа химической связи.

Если в молекуле все связи насыщены, $L$ = 0,7. В таких системах скорость электронного перехода снижается примерно в 10 раз при увеличении расстояния между частицами на 1 Å. Если система имеет сопряженные связи, $L$ = 6,5 и снижение скорости

перехода электронов при увеличении длины связи меньше, чем в первом случае.

Число экспериментальных подтверждений реакций перехода электронов возрастало по мере усовершенствования техники и методики экспериментов и увеличения чувствительности измерительной аппаратуры.

Изомеризация ацетилацетона подтверждает возможность электронно-ядерной изомеризации в системах, содержащих одновременно ван-дер-ваальсовы и ковалентные связи. Перегруппировка подобного рода возможна и в соединениях, содержащих только одинарные связи.

Явление изомеризации характерно для всех химических соединений и не связано с особыми свойствами атомов или связей. Во всех случаях это проявляется как бы в выравнивании энергий и длин химических связей между всеми компонентами молекулы.

Возникает вопрос: в чем физическая природа явления, названного электронно-ядерный изомеризацией? Ответ на него можно дать следующим образом. Электроны в молекуле располагаются в местах с минимальной энергией, равной нескольким электрон–вольтам. Следовательно, нужно понять, за счет какой энергии электрон переходит от одного минимума энергии к другому. В рамках квантовой механики ответ на этот вопрос затруднен, так как в ней отрицается возможность поглощения электронами малых порций энергии (2–3 эВ). Обмен энергией между электронами никогда не рассматривался в рамках квантовой химии.

Согласно G-теории, обмен энергией между электронами не просто предполагается, а подтвержден механизмом образования и разрушения различных химических связей.

Электроны осуществляют обмен энергией, как путем передачи импульса, так и за счет изменения колебательной составляющей. При передаче импульса (количества движения) энергия переходит от частицы с большей энергией к частице с меньшей энергией, тогда как изменение колебательной составляющей зависит от соотношения фаз.

Можно предположить, что в молекуле накапливание энергии электронами происходит малыми порциями. Это приводит к тому, что энергия электронов превысит некоторый барьер, разделяющий минимумы, электрон перескочит из одной ямы в другую. Для отрыва электрона от нейтрального атома нужно затратить примерно 10 эВ.

Используя уравнение для кинетической энергии электрона $E = mv^2/2$, оценим примерную скорость вращения электрона:

$$v = (2E/m)^{0,5} = [(2 \cdot 10 \cdot 96 \cdot 10^3/(9{,}1 \cdot 10^{-31} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23})]^{0,5} \approx 10^6 \text{ м/с} \approx 10^{16} \text{ Å/ с}.$$

Эту скорость следует сравнить со скоростью перехода электрона, которая находится экспериментально и рассчитывается по уравнению (46). При расчете по этому

уравнению при d = 1 Å для соединений с насыщенной связью ($L$ = 0,7) $v = 10^{17}$ Å/ с, а с ненасыщенной ($L$ = 6,5) $v = 10^{16}$ Å/ с, т.е. близко к нашей оценке.

Таким образом, все предположения и сформулированное выше объяснение полуколичественно совпадают с экспериментальными данными.

Как уже отмечалось, передача колебательной энергии электронам осуществляется по другому механизму. В случае, когда два электрона колеблются в одной фазе, колебание одного электрона усиливается за счет другого. При этом неважно, находятся ли оба электрона на одной или параллельных орбитах. В результате может измениться характер связи: ковалентная связь, например, между атомами водорода в системе D···H:H превратится в ван–дер–ваальсову, т.е. D:H···H. Время перехода одного типа связей в другой определяется частотой вращения электронов, которая составляет $10^{16}$ $с^{-1}$. В итоге система приходит к состоянию истинного динамического равновесия, оценка которого осуществляется по изменению свободной энергии.

В соответствии с колебательным механизмом система переходит из одного состояния в другое с одной и той же скоростью вне зависимости от изменения свободной энергии. Однако согласно экспериментальным данным, наблюдаются случаи, когда скорость электронного перехода зависит от изменения свободной энергии, и случаи, когда такая зависимость отсутствует.

Обычно в учебниках механизм перехода электронов связывается с *туннельным эффектом*. Другой механизм был, предложен Р.Маркусом, получившим Нобелевскую премию по химии в 1993 году, за выяснение механизма реакции электронного перехода. Р.Маркус считает, что туннельный переход представляет собой довольно редкий случай в этом явлении.

Теперь попытаемся объяснить, *почему в результате электронно-ядерной изомеризации химическая связь становится короче*. Скорость перехода электронов на два порядка выше скорости ядер. Поэтому в состоянии равновесия ядра занимают некоторую промежуточную позицию, что и приводит к укорочению связи.

Явление укорочения и усиления слабых связей в результате электронно-ядерной изомеризации позволяет объяснить повышенную термическую стабильность ароматических углеводородов. Термическая стабильность соединения определяется термической стабильностью наиболее слабых связей в данном соединении. Именно поэтому укорочение и упрочнение слабых связей приводит к повышению термической устойчивости вещества. Кроме того, увеличение электронной энтропии также приводит к увеличению термической стабильности ароматических соединений.

Возрастание электронной энтропии при электронно-ядерной изомеризации происходит

следующим образом. Для ароматических соединений возможно большое число изомеров, что приводит к увеличению числа возможных микросостояний данной системы. А это в свою очередь увеличивает электронную энтропию и, как следствие, увеличивает термическую стабильность соединений.

## *1.9. Пространственное строение химических соединений*

Рассмотрим теперь конфигурацию молекулы, образующейся при присоединении к одному атому двух, трех или четырех других атомов. Согласно G-теории химической связи и Второму дополнению к этой теории, в том случае, когда присоединяемые атомы имеют близкие с центральным атомом первые потенциалы ионизации, следует ожидать, что эти атомы будут располагаться на максимально возможных расстояниях друг от друга. Это обусловлено взаимным отталкиванием электронов. В соответствии со Вторым дополнением пространственная конфигурация молекулы не будет меняться даже в том случае, если первые потенциалы ионизации некоторых атомов будут отличаться от ППИ центрального атома и эти атомы будут присоединены к нему посредством другого типа связи.

Из стереометрии известно, что максимальный угол между двумя прямыми, проведенными из одной точки, равен 180°. В случае трех пересекающихся в одной точке прямых этот угол равен 120°, а четырех — 109°. При близких значениях первых потенциалов ионизации всех атомов экспериментально определенные значения углов между осями, соединяющими два, три или четыре атома с центральным, совпадают с расчетными. Углы едва ли меняются, когда соединяющиеся атомы имеют различные ППИ.

Рассмотрим случай, когда не все внешние электроны центрального атома участвуют в образовании связи. G-теория химической связи позволяет рассчитать радиус орбиты. Если ППИ одного из взаимодействующих атомов равен нулю, радиус орбиты, на которой вращаются электроны, не участвующие в образовании связи, равен радиусу орбиты, на которой вращаются связывающие электроны. Используя уравнения (23)–(25), рассчитаем значения параметра $a$ ($a$ – радиус орбиты, на которой находятся связывающие электроны). Проделаем этот расчет для некоторой молекулы A–B для случая, когда ППИ атома A ($ППИ_A$) снижается с 17 до 5 эВ, а $ППИ_B$ имеет постоянное значение, например 14 и 5 эВ. Тогда

$$a = -0{,}0166\ ППИ_A + 1{,}16 \quad (\text{для } ППИ_B = 5\text{эВ});$$

$$a = -0{,}016 ППИ_A + 1{,}70 \quad (\text{для } ППИ_B = 14\text{эВ})$$

Результаты такого расчета приведены на рис. 28.

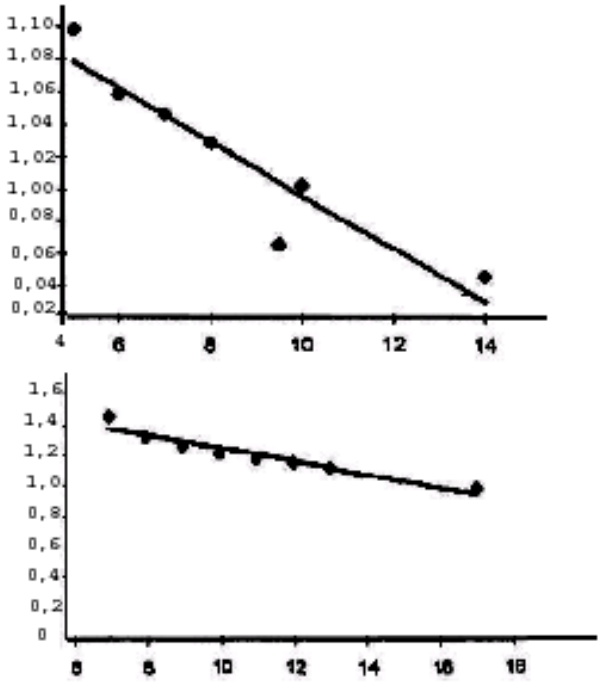



**Рис. 28. Зависимость радиуса орбит, на которых находятся связывающие электроны в молекуле АВ от ППИ атома А при $ППИ_B$ равном (а) 14 эВ и (б) 5 эВ.**

Видно, что когда $ППИ_A$ уменьшается, радиус орбиты возрастает. Аналогичное заключение справедливо и для $ППИ_B$. Так, когда $ППИ_A$ имеет значения 10, 5 или 0 эВ, то радиус орбиты при $ППИ_B$ = 5 эВ соответственно составляет 1; 1,08 или 1,16 долей боровского радиуса (напомним, что боровский радиус первой орбиты составляет 0,529 Å), а при $ППИ_B$ = 14 эВ, радиус орбиты составит соответственно 1,54; 1,62 и 1,70 долей боровского радиуса.

Итак, в соответствии с моделью, увеличение первых потенциалов ионизации взаимодействующих атомов приводит к уменьшению радиуса электронной орбиты, на которой находятся электроны, связывающие атомы. Когда ППИ одного из взаимодействующих атомов равен нулю, радиус орбиты имеет максимальное значение.

Таким образом, радиус электронной орбиты несвязывающих электронных пар увеличивается с уменьшением потенциала ионизации одного из атомов.

А теперь попробуем рассмотреть пространственное расположение атомов в молекуле АВ. В общем виде эту молекулу можно представить как

$$(:)_m\mathrm{B}(\mathrm{A})_n$$

где $m$ — число неподеленных электронных пар (:) в атоме В; $n$ — число атомов А, связанных с центральным атомом В.

В соответствии с моделью угол между осями, соединяющими ядра атомов (угол

АВА), зависит от сил отталкивания электронов, находящихся на соответствующих орбитах, и от радиуса этих орбит. Во всех случаях независимо от потенциалов ионизации атомов А и В радиус орбиты, на которой находятся несвязывающие электронные пары, больше радиуса орбит, на которых находятся связывающие электроны. Можно ожидать, что в этой системе силы отталкивания будут уменьшаться в ряду: (несвязывающая пара–несвязывающая пара) > (несвязывающая пара–связывающая пара) > (связывающая пара–связывающая пара).

Эта последовательность была обнаружена экспериментально и изложена в *теории отталкивания валентных оболочек,* предложенной в 1940 г. Н. Сиджвиком и Г. Пауэллом и усовершенствованной Р.Д. Гиллеспи и Р.С. Найхольмом. Согласно модели, межэлектронное отталкивание должно усиливаться с уменьшением первого потенциала ионизации центрального атома. Следовательно, угол АВА должен увеличиваться с уменьшением ППИ атома В. Экспериментальные данные, полученные для соединений аналогичного состава элементов одной и той же группы (напомним, что по группе ППИ убывает), демонстрируют именно такую закономерность, в чем можно убедиться, проанализировав данные табл. 15.

**Таблица 15. Валентные углы для гидридов элементов пятой и шестой групп Периодической системы (главная подгруппа)**

| Соединение | ППИ центрального атома, эВ | Валентный угол, град. |
|---|---|---|
| $NH_3$ | 14,53 | 107,3 |
| $PH_3$ | 10,49 | 93,0 |
| $AsH_3$ | 9,82 | 91,5 |
| $SbH_3$ | 8,64 | 91,3 |
| $H_2O$ | 13,60 | 104,6 |
| $H_2S$ | 10,40 | 92,2 |
| $H_2Se$ | 9,75 | 91,0 |
| $H_2Te$ | 9,01 | 88,0 |

В рамках теории отталкивания валентных электронных оболочек эта зависимость рассматривается как аномальная, и для ее объяснения необходимо введение дополнительных предположений, тогда как G-теория объясняет это явление без привлечения каких-либо дополнительных условий или предпосылок.

Объяснение пространственного строения молекул G-теорией химической связи позволяет уточнить и модель атома. В первом приближении рассмотрим однослойную модель атома.

Так, например, в соответствии с пространственной структурой воды связывающие и несвязывающие электроны вращаются по орбитам, расположенным в вершинах тетраэдра. Если энергия расположенных таким образом восьми электронов в молекуле сильно отличается от их энергии в атомах, при образовании химической связи был бы значительно меньший выигрыш в энергии. Поэтому можно предположить, что расположение электронов в атоме почти не отличается от их расположения в молекуле.

Более точно это заключение может быть сформулировано следующим образом. Электроны в атоме могут занимать различные позиции, что обуславливает существование нескольких электронных изомеров, причем высока вероятность присутствия изомера, у которого пространственное расположение электронов идентично их расположению в молекуле, образованной их этих атомов. Если атом имеет два электрона в наружной электронной оболочке, можно предположить существование двух электронных изомеров. В одном изомере оба электрона вращаются на одной электронной орбите в одном направлении, тогда как в другом изомере электроны – на параллельных орбитах и в разных направлениях.

Другой фактор, повышающий вероятность подобного распределения электронов в молекуле, связан с магнитным моментом атомных ядер.

Взаимосвязь между электронными изомерами может также зависеть от заряда ядра. Согласно найденной зависимости (см. рис. 5), расхождение между расчетной и экспериментальной энергией гелийподобных атомов зависит от заряда ядра. Если заряд ядра равен 20, то это расхождение не превышает 0,1%. Такое хорошее совпадение результатов расчета и эксперимента свидетельствует о том, что закон Кулона вполне удовлетворительно описывает энергетические закономерности водород- и гелийподобных атомов. Количественная оценка энергии атомов и химической связи более детально дана в Дополнении 1. Некоторое расхождение результатов расчета и эксперимента для водород- и гелийподобных атомов связано не только с явлением электронной изомеризации и электронной энтропии, но и с тем, что в реальных системах орбиты имеют не круговую, а эллиптическую форму.

# 2. Как протекают химические реакции

## *2.1. Краткий исторический обзор*

### *2.1.1. Теория активных столкновений*

Химическая кинетика рассматривает влияние трех основных параметров на скорость реакции — концентрации реагирующих веществ, температуры и катализаторов. Рассмотрение влияния температуры на скорость химического взаимодействия вошло в виде самостоятельного раздела в химическую кинетику благодаря работам С. Аррениуса. Исследуя влияние температуры Т на скорость реакции $W$, он получил уравнение, названное теперь его именем:

$$W = A_{\exp}(-E/(RT)) \qquad (47)$$

где $A$ — предэкспоненциальный множитель, постоянный для данного превращения; $E$ — экспериментальная константа; $R$ — универсальная газовая постоянная.

Еще до Аррениуса было высказано предположение, что химическая реакция является результатом столкновения взаимодействующих частиц. Поскольку число столкновений меняется с температурой пропорционально квадратному корню из отношения температур, то уравнение Аррениуса нуждалось в дополнительном объяснении, поскольку оно отражает экспоненциальную зависимость скорости реакции от температуры. Все это послужило мощным толчком к изучению химической кинетики.

Аррениус предположил, что не все сталкивающиеся частицы могут реагировать друг с другом. В реакцию вступают лишь те частицы, которые обладают определенной энергией (в противном случае все реакции протекали бы с взрывом). Доля этих молекул, находящихся в термодинамическом равновесии с остальными, как правило, невелика. Такие частицы обладают некоторой избыточной энергией по сравнению со средней энергией остальных частиц. Эту энергию Аррениус назвал *энергией активации;* в уравнении Аррениуса (47) она представлена параметром $E$.

При исследовании большого числа различных газофазных реакций была обнаружена связь между скоростью реакции и такими параметрами, как размеры молекул, энергия их поступательного движения и частота столкновений. Именно эти параметры и составляют основу теории активных *столкновений*. Первоначально в теории активных столкновений учитывали лишь энергию поступательного движения молекул. Таким образом, эта теория соединила в себе все достижения молекулярно-кинетической теории газов: закона Максвелла–Больцмана распределения молекул по энергиям в идеальном газе, а также

зависимость скорости реакции от температуры, найденную Аррениусом.

Закон Максвелла–Больцмана, найденный теоретически и подтвержденный большим числом экспериментов, показывает число молекул с энергией $E$ ($N_E$) среди общего числа молекул данной системы ($N_0$) и в интегральной форме записывается следующим образом:

$$N_E = N_0 \exp [-E/(RT)] \qquad (48а)$$

или, в ином виде, как доля молекул с энергией $E$

$$N_E/ N_0 = \exp [-E/(RT)] \qquad (48б)$$

Таким образом, экспериментально найденная зависимость скорости реакции от температуры была подтверждена законом распределения молекул по энергиям. Это удивительное совпадение и логическое объяснение одного и того же явления двумя независимыми науками выдвинуло теорию активных столкновений в ранг классических научных теорий.

Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования в основном были направлены на выявление физической сути предэкспоненциального множителя $A$ и энергии активации $E$ в уравнении (47), а также на поиски модели, которая могла бы описывать скорости любого химического взаимодействия. Первые трудности на этом пути возникли при попытке дать толкование физической сути энергии активации. Казалось бы, что абсолютное значение энергии активации должно быть близко к энергии связи в молекуле, которую нужно разрушить в процессе химического взаимодействия. И действительно, это наблюдали в первых кинетических экспериментах, например при взаимодействии газообразных иода и водорода. Эта классическая реакция была представлена в обобщенном виде для всех остальных бимолекулярных реакций следующей схемой:

$$AB + CD \rightarrow AC + BD$$

При столкновении молекул AB и CD их энергии $E$ достаточно, чтобы разорвать связи A–B и C–D. Однако для многих газофазных реакций расчетные значения с учетом только энергии поступательного движения существенно отличались от экспериментальных. Так, например, для реакции взаимодействия газообразного хлороводорода с дейтерием

$$HCl + D_2 \rightarrow HD + DCl$$

это расхождение превышало два порядка. Для приведения результатов расчета и эксперимента в соответствие было предложено учитывать вращательную и колебательную составляющие энергии молекул. Однако, несмотря на это при расчете практически каждой новой реакции сталкивались с трудностями, которые не удавалось преодолеть даже в рамках новых представлений и оценок.

Так, например, для реакции взаимодействия атома водорода с молекулой водорода

$$^{*}H + H\text{–}H \rightleftarrows {}^{*}H\text{–}H + H$$

экспериментально определяемая энергия активации составляет менее 40 кДж/моль, тогда как энергия связи в молекуле водорода равна 400 кДж/моль. При расчете скорости реакции это различие составляет больше чем 20 порядков!

Позднее благодаря прогрессу в экспериментальных методах исследования удалось точно определить энергию активации взаимодействия свободных радикалов с насыщенными молекулами протекающую по схеме

$$A^{\bullet} + B \rightleftarrows AB + C^{\bullet}$$

Для этих реакций энергия активации составляла 5–6 % от энергии связи в молекуле.

### *2.1.2. Теория переходного состояния*

Трудности, с которыми сталкивалась теория активных столкновений, стимулировали разработку новой теории химической кинетики. Такая теория была создана в 1935 г. практически одновременно и независимо Г.Эйрингом и М.Поляни, с одной стороны, и Д.Эвансом, с другой. Эта новая теория основывалась на предположении о том, что в ходе химического взаимодействия реагирующие частицы последовательно претерпевают изменение их конфигурации: от начальной через некоторую промежуточную, критическую для данного превращения, к конечной. Эта промежуточная конфигурация, или промежуточное (переходное) состояние, и представляет собой квинтэссенцию всей теории. Если система достигла этого переходного состояния, то есть большая вероятность, что реакция успешно завершится. Предполагалось, что для реакций, в которых энергия активации существенно ниже энергии разрыва связи, образование новых связей и разрушение старых может полностью или частично совпадать по времени.

Эйринг назвал промежуточное соединение *активированным комплексом,* а Поляни и Эванс — *переходным состоянием.* Было изменено физическое содержание, вкладываемое в понятие «энергия активации». Авторы теории «переходного состояния», или «активированного комплекса», предположили, что энергия активации – это энергия, необходимая не для разрыва связей в реагирующих частицах, а для образования неустойчивого активированного комплекса или переходного состояния. Согласно теории переходного состояния, энергия, необходимая для образования активированного комплекса (переходного состояния), меньше, чем энергия разрыва связи.

Концентрация активированного комплекса и скорость его перехода в продукты реакции (или исходные вещества) могут быть оценены статистическими методами. Время

существования активированного комплекса очень мало (период одного колебания) и поэтому оно не может быть обнаружено экспериментально. Таким образом, справедливость теории оценивается только по совпадению расчетных и экспериментальных данных.

В классическом труде С. Гласстона, К. Лэйдлера и Г. Эйринга, посвященном теории абсолютных скоростей реакций, приведен детальный расчет скорости взаимодействия газообразных водорода и иода:

$$H_2 + I_2 \rightarrow HI$$

Экспериментально было найдено кинетическое уравнение скорости этой реакции:

$$W = k[H_2][J_2] \qquad (49)$$

где $k$ — константа скорости химической реакции аррениусовского типа; $[H_2]$ и $[I_2]$ – концентрация водорода и иода, моль/л.

Данные по экспериментальному определению энергии активации этого взаимодействия, а также других радикальных реакций водорода и иода свидетельствовали, что свободнорадикальный механизм не подтверждался энергетически. И действительно, суммарная энергия активации образования радикалов и их взаимодействия с насыщенными молекулами существенно превышает наблюдаемую энергию активации. Расчетное значение абсолютной скорости этой реакции при различных температурах практически не отличается от экспериментально найденного (табл. 17) Позднее, однако, было убедительно доказано, что эта реакция протекает по цепному радикальному механизму.

**Таблица 17. Влияние температуры на скорость взаимодействия газообразных иода и водорода**

| Температура, К | Абсолютная скорость реакции, моль / (л · мин) | |
|---|---|---|
| | эксперимент. | расчет. |
| 575 | –0,88 | –0,85 |
| 700 | 1,81 | 1,81 |
| 781 | 3,13 | 3,09 |

Мелвин–Хьюз приводит данные для расчетного (в скобках) и экспериментального значения энергий активации $E_a$. следующих превращений:

| Реакция | $E_a$, кДж/моль |
|---|---|
| $H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$ | 165,396 (163,000) |
| $HC1 + D_2 \rightarrow HD + DCl$ | 227,178 (226,800) |

При этом радикальный механизм превращения исключен. Однако в настоящее время

известно, что обе эти реакции протекают через образование радикалов.

Теория активированного комплекса, как уже отмечалось, была создана для объяснения зависимости скорости реакций от температуры и строилась на предположении о существовании некоего переходного состояния (активированного комплекса). Предполагалось, что этот комплекс находится на вершине энергетического барьера, и что время его жизни ограничивается периодом одного колебания входящих в комплекс атомов. Схематически реакция между частицами A и BC в рамках теории переходного состояния может быть записана в следующем виде:

$$A + BC \leftrightarrows (ABC)^{\ddagger} \rightarrow AB + C$$

Согласно этой теории, $(ABC)^{\ddagger}$ представляет собой именно активированный комплекс, или переходное состояние, а не промежуточное соединение. Именно поэтому, а также из-за короткого времени жизни этот комплекс не может быть выделен и проанализирован, т.е. обнаружен экспериментально.

Нет сомнения в том, что теория приобрела бы, куда большую ценность, избежав предположений, экспериментальная проверка которых заранее постулируется неосуществимой.

В химии возникла необычная ситуация. При изучении химических свойств веществ и их взаимодействий экспериментально было установлено, что реакционная способность и скорость превращения (при одинаковых условиях) зависят от химической природы реагентов, тогда как в теориях химической кинетики предполагалось, что скорость взаимодействия определяется только кинетической энергией взаимодействующих молекул. Теория абсолютных скоростей реакций (переходного состояния, активированного комплекса) давала качественное объяснение влияния температуры, катализаторов, растворителей и природы реагирующих веществ на скорость химических превращений.

Однако все это объясняли примерно следующим образом: катализатор снижает энергетический барьер, растворитель меняет конфигурацию и энергетику активированного комплекса (переходного состояния) и т.п. Как все это происходит, показывалось примерными расчетами, которые ничего не доказывали. Наблюдаемые явления от этого не становились более ясными. Теории активных столкновений и переходного состояния — механистические по своей сути; они отражают соответствующее восприятие окружающего мира.

После установления строения атома и того факта, что основные взаимодействия в природе представляют собой взаимодействия зарядов, стало очевидной невозможность правильного объяснения природы химических реакций только механическим движением ядер. Квантовомеханические расчеты, призванные скорректировать теории химической кинетики, сами базировались на некорректной теории химической связи Гайтлера–

Лондона, в которой предполагалось наряду с силами притяжения между атомами в молекуле наличие сил отталкивания. Именно для преодоления этих сил отталкивания предполагались энергетические затраты на образование переходного состояния (активированного комплекса). Согласие расчетных данных с экспериментальными свидетельствовало, как указывалось выше, лишь об неограниченных подгоночных возможностях квантовомеханического расчета под результат эксперимента.

Возможна и другая версия развития событий в истории кинетики. Аррениус предполагал, что активные частицы, вступающие в химическое взаимодействие, находятся в равновесии с неактивными частицами. Если предположить, что эти активные частицы являются валентно-ненасыщенными соединениями и сопоставить это с экспериментальными данными относительно возникновения радикалов, ионов и т.п., то немедленно возникла бы следующая проблема химической кинетики.

*Почему в присутствии радикалов для разрыва химической связей необходима энергия в 10 раз меньше, чем при термическом ее разрушении?*

Однако в то время было известно лишь очень небольшое число радикальных реакций. Основное внимание ученых было направлено на изучение протекания взаимодействия валентно-насыщенных молекул.

Модельной реакцией подобного типа являлась реакция:

$$HI + HI \rightleftarrows I_2 + H_2$$

Позднее в рамках обсуждаемых теорий были проведены расчеты для других молекулярных и радикально–молекулярных реакций. Эти расчеты были сделаны на основе квантовомеханических представлений, которые, как уже неоднократно отмечалось, позволяют подогнать результаты расчета и эксперимента с любой необходимой точностью.

Таким образом, вопросы о природе активности радикалов и о физической природе ковалентной связи снова оставались открытыми. И действительно, всякий раз мы сталкиваемся с непреодолимыми трудностями при попытке объяснить в рамках действующих концепций: *почему же скорость взаимодействия радикалов с насыщенными молекулами на много порядков выше, чем при взаимодействии этих молекул друг с другом?*

Большинство ученых широко использовали обе теории химической кинетики до тех пор, пока не появились первые сообщения о некорректности квантовомеханических расчетов и новые теории (G-теория и теории элементарных взаимодействий).

Критика теории активированного комплекса еще в 1982 г. дана в статье Э.М. Арнетта, который писал: «Теория переходного состояния представляет собой широкую арену непроверяемых спекуляций вокруг некой неуловимой сути «переходного состояния...».

## *2.2. Теория элементарных взаимодействий*

При разработке теории химических реакций возникали следующие вопросы.

1. Почему не всегда протекают термодинамически возможные реакции?

2. Почему скорость реакции экспоненциально возрастает с увеличением температуры?

3. Почему энергия активации, как правило, много меньше, чем энергия, необходимая для термического разрушения химических связей? (Известно, что реакции с участием радикалов, ионов и координационно-ненасыщенных соединений с насыщенными молекулами протекают практически при комнатных температурах, а для термического разрушения связи в молекулах их нужно нагреть до ~ 4000 К.)

Теория элементарных взаимодействий отвечает на эти вопросы. Она представляет собой попытку создания общей концепции химической кинетики и катализа без введения таких понятий, как неопределяемое экспериментально переходное состояние (активированный комплекс).

В теории строения важно знать, как образуется (устроена) химическая связь, а в теории химической реакции – как протекают элементарные стадии реакции, к числу которых относятся реакции ассоциации, диссоциации и переноса электронов.

### *2.2.1. Реакции ассоциации*

К реакциям ассоциации относятся реакции, в которых происходит образование новых связей. Спектр таких реакций исключительно широк: от фазовых превращений (конденсация пара), сольватации (гидратации) ионов и радикалов в растворах, образования ван–дер–ваальсовых комплексов и т.п. до реакций рекомбинации радикалов и ионов.

Вследствие хаотического теплового движения частицы сближаются друг с другом и под действием сил притяжения вступают в реакции ассоциации. Скорость реакции ассоциации будет тем выше, чем выше энергия притяжения между частицами, меньше расстояние между ними и меньше их кинетическая энергия. В первом приближении мерой потенциальной энергии притяжения можно считать энергию, выделяющуюся при образовании ассоциата. Эта энергия, различная в зависимости от природы взаимодействующих частиц, измерена для разного рода взаимодействий: двух неполярных молекул (0,2–0,4 кДж/моль); двух полярных молекул (1–4 кДж/моль); молекул, образующих водородные связи (4–20 кДж/моль); радикал-молекулярных взаимодействий (около 20 кДж/моль); радикал-радикальных взаимодействий (более 200 кДж/моль); катион-анионных взаимодействий (100–300 кДж/моль).

Температура на такого рода взаимодействия влияет по-разному. С одной стороны, увеличение температуры приводит к росту столкновений в единицу времени. А с другой, с ростом температуры увеличивается кинетическая энергия частиц и растет доля частиц, кинетическая энергия теплового движения которых превышает потенциальную энергию образования связи, поэтому при столкновении таких частиц ассоциаты не образуются.

Реакции ассоциации, как правило, протекают с очень высокой скоростью. Скорости многих реакций такого типа были измерены экспериментально, и была показана их весьма слабая зависимость от температуры. На рис. 28 изображен энергетический профиль
реакции ассоциации A+B $\rightarrow$ AB.

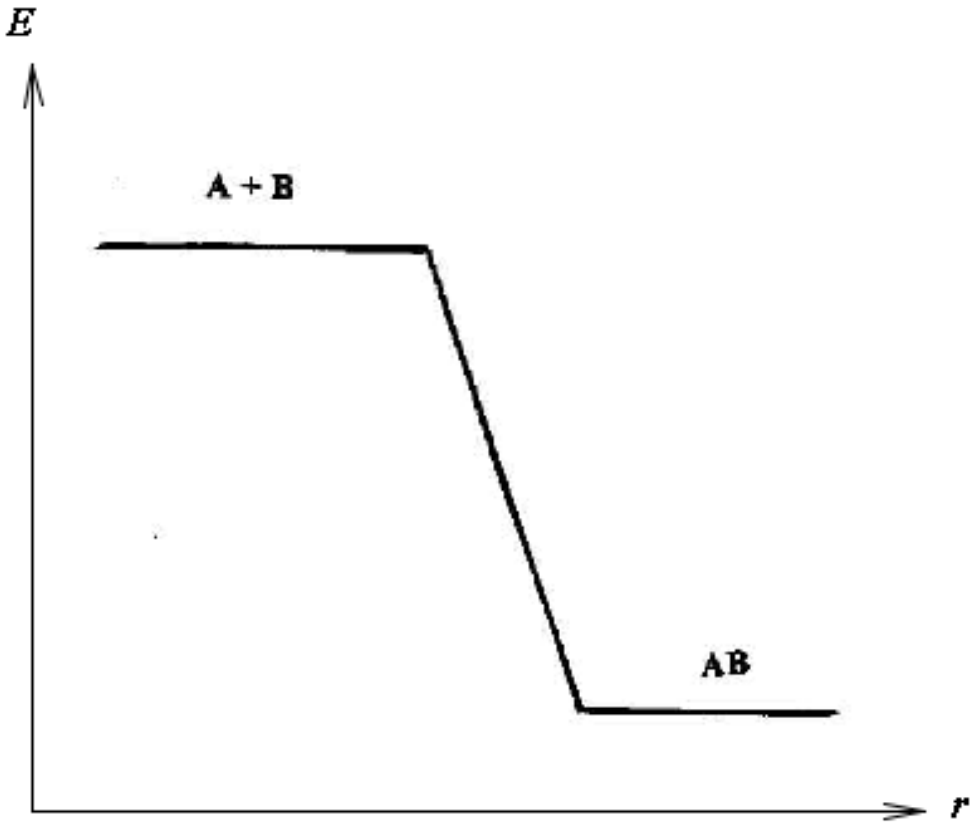



**Рис. 29. Профиль потенциальной энергии реакции ассоциации $A + B \rightarrow AB$ ($r$ – координаты реакции)**

Предположение об отсутствии энергетического барьера в реакциях подобного типа является эмпирическим фактом, в пользу которого говорят многочисленные эксперименты по изучению влияния температуры на скорость реакций ассоциации. Собственно, и нет

нужды предполагать существование барьера, поскольку в классических теориях кинетики понятие об энергетическом барьере было введено для объяснения влияния температуры на скорость реакции.

Хорошо известно, что энергия активации реакций рекомбинации радикалов, ионов и координационно-ненасыщенных соединений равна нулю. Кроме того, известны ассоциативно-диссоциативные реакции, протекающие также с нулевой энергией активации, т.е. энергии, выделяющейся в процессе ассоциации, оказывается достаточно для покрытия энергетических затрат на осуществление диссоциации. Поэтому примерами, подтверждающими отсутствие энергетического барьера в реакциях ассоциации, могут служить ассоциативно-диссоциативные реакции с малой энергией активации. Поскольку на диссоциацию энергетические затраты заведомо необходимы, то на ассоциацию энергии практически не остается. К таким реакциям относятся, например, взаимодействие радикалов с непредельными углеводородами, где стадией диссоциации является разрыв двойной (тройной) углерод-углеродной связи.

### *2.2.2. Реакции диссоциации*

Примером реакции диссоциации может служить разрыв связи в молекуле водорода, например:

$$H\text{:}\,H \rightarrow H^{\bullet} + H^{\bullet}$$

Скорость этой и других реакций диссоциации экспоненциально зависит от температуры, т.е. константа скорости реакции пропорциональна $\exp[-\Delta G/(RT)]$, где $\Delta G$ – изменение свободной энергии в процессе разрушения (образования) химической связи. Таким образом, для осуществления диссоциации, необходима энергия, равная энергии образования связи, а для реального смещения равновесия вправо — еще более высокая, поскольку при разрыве связи электронная энтропия резко уменьшается, что требует дополнительных расходов энергии. Энергетический профиль реакции диссоциации изображен на рис. 30.

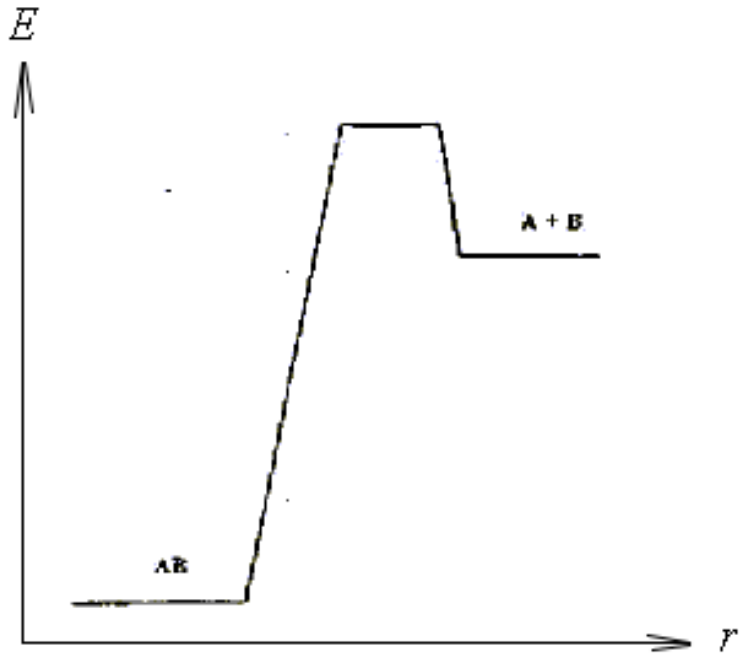



**Рис. 30. Профиль потенциальной энергии реакции диссоциации $AB \rightarrow A + B$**

### 2.2.3. *Реакции ассоциации-диссоциации*

Часто процессы разрыва одних и образования других (новых) связей протекают одновременно или последовательно. Такие превращения и представляют собой реакции ассоциации-диссоциации. Механизм этих реакций сложен; они протекают как минимум в две стадии: первой стадией является *ассоциация,* второй — *диссоциация.* Например, превращение

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

можно изобразить следующей схемой.

Ассоциация:

$$A + BC \rightarrow ABC$$

Диссоциация:

$$ABC \rightarrow AB + C$$

Энергетический профиль этой реакции изображен на рис. 31.

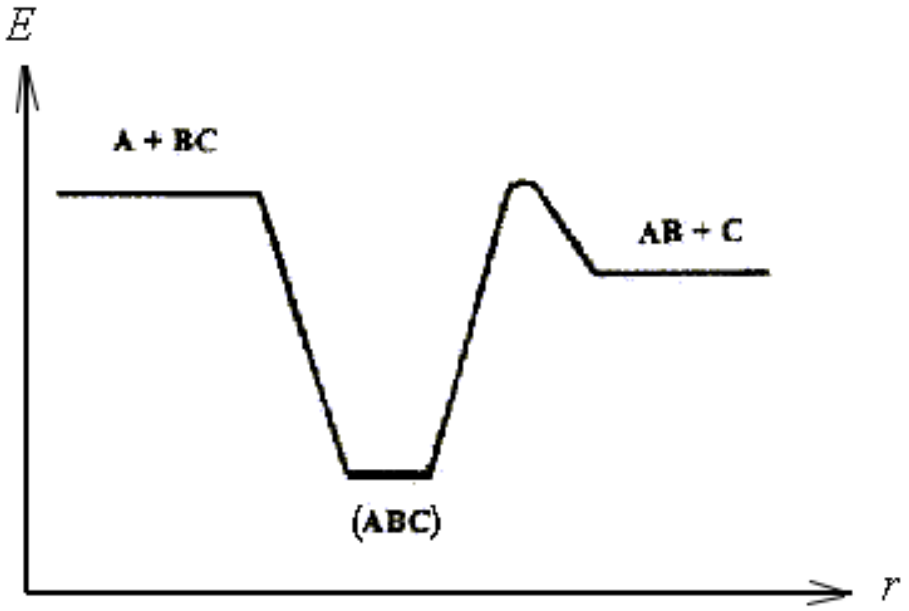



**Рис. 31. Профиль потенциальной реакции ассоциации-диссоциации A + BC → (ABC) → AB+C**

Как видно, образование ассоциата ABC (промежуточного соединения) происходит без энергетичского барьера и с выделением энергии. Скорость таких реакций определяется частотой превращения ассоциата в продукт реакции. Если лимитирующей стадией является реакция диссоциации, то наблюдаемая энергия активации близка к энергии разрываемой в ассоциате связи. И, напротив, если лимитирующей стадией является ассоциация, и сама реакция доходит до равновесия, то суммарная скорость реакции слабо зависит от температуры, а наблюдаемая энергия активации близка к нулю.

Таким образом, в рамках теории элементарных взаимодействий энергия активации приобретает строгий физический смысл: это энергия, необходимая для разрыва соответствующей химической связи в ассоциате, образование которого предшествует получению конечных продуктов реакции.

В приведенном выше примере энергия активации должна быть близка к энергии связи B–C в ассоциате ABC.

Однако при этом возникают два вопроса.

1) Согласно энергетическому профилю этих реакций, наименьшим запасом энергии обладают ассоциаты.

Почему в таком случае основными продуктами реакции не являются ассоциаты?

2) *Почему наблюдаемая энергия активации во многих случаях оказывается ниже энергии разрываемой связи, т.е. почему связь между атомами B и C в ассоциате ABC*

*слабее связи в молекуле BC?*

Ответ на первый вопрос достаточно очевиден: концентрация промежуточного соединения (ассоциата) определяется температурой и энергией связей в нем. Поскольку ассоциат образуется с выделением энергии, то повышение температуры приводит к смещению равновесия в обратную сторону и уменьшению концентрации ассоциата в реакционной смеси. При повышении температуры жидкость превращается в газ, а молекулы распадаются на составляющие их атомы.

Для ответа на второй вопрос рассмотрим подробнее реакцию взаимодействия радикала водорода с молекулой дейтерий–тритий (DT):

$$H^{\bullet} + D{:}T \xrightarrow{1} H^{\bullet}D{:}T \xrightarrow{2} H{:}D^{\bullet}T \xrightarrow{3} H{:}D + T^{\bullet}$$

Стадия 2 представляет собой реакции перехода электронов (электронная изомеризация) (см. разд. 2.2.4). Эта стадия протекает на несколько порядков быстрее стадии диссоциации, поэтому ее невозможно обнаружить экспериментально. В результате электронной изомеризации ковалентная связь в молекуле DT трансформируется в ван–дер–ваальсову, т.е. прочная связь превращается в слабую. Лимитирующей стадией, т.е. определяющей общую скорость превращения, является стадия 3. Следовательно, энергия активации суммарного процесса должна быть близка к энергии третьей стадии. Этим и объясняется тот факт, что энергия активации всего процесса существенно ниже энергии ковалентной связи в исходной молекуле DT. Энергия активации третьей стадии близка к энергии разрыва одноэлектронной (ван–дер–ваальсовой) связи в комплексе DT. Эта энергия может быть оценена по теплоте сольватации радикала водорода, которая составляет 10–24 кДж/моль, что близко к экспериментально найденному значению суммарной энергии активации реакции $H^{\bullet}$ + DT.

### *2.2.4. Реакции электронной изомеризации*

Реакции электронной изомеризации (реакции перехода электронов) были рассмотрены ранее (см. разд. 1.8). Отмечалось, что скорость перехода электронов $W$ зависит от расстояния $d$ между частицами и в общем виде описывается уравнением (45), а с учетом характера связи между атомами — уравнением (46). Значение $K$ из уравнения (46), найденное для $d$ = 3 Å и $L$ = 6,5 и 0,7, составляет соответственно $5 \cdot 10^{13}$ и $4 \cdot 10^{16}$ $с^{-1}$. Близкое значение константы скорости перехода электронов ($10^{13}$ $с^{-1}$) найдено экспериментально. Зависимость скорости перехода электронов от расстояния между частицами аналогична для соединений, как с ковалентными, так и с ван–дер–ваальсовыми связями. Скорости реакций при близких

расстояниях между атомами отличаются меньше, чем на один порядок.

Константа скорости взаимодействия радикала с насыщенной молекулой может быть найдена по уравнению:

$$k = 10^{b} - \exp[-E/(RT)] \qquad (50)$$

Энергия активации $E$ обычно равна 15–40 кДж/моль, а $b$ = 12–14. Так, для реакции обмена водород–дейтерий при комнатной температуре (300 К) получается:

$$k = 10^{13,5}\exp[-30/(R\cdot 300)] = 6\cdot 10^{8,5}$$

Другими словами, скорость замещения (~$10^9$) меньше скорости электронной изомеризации (~$10^{13}$) на четыре порядка, т.е. стадия изомеризации не может лимитировать общую скорость превращения, она быстро достигает равновесия. Для протекания электронной изомеризации необходимо, чтобы частицы подошли друг к другу на расстояние примерно 3 Å и находились на этом расстоянии не менее $10^{-13}$ с. Согласно экспериментальным данным, в этом случае происходит переход электронов и образуется электронно-ядерный изомер.

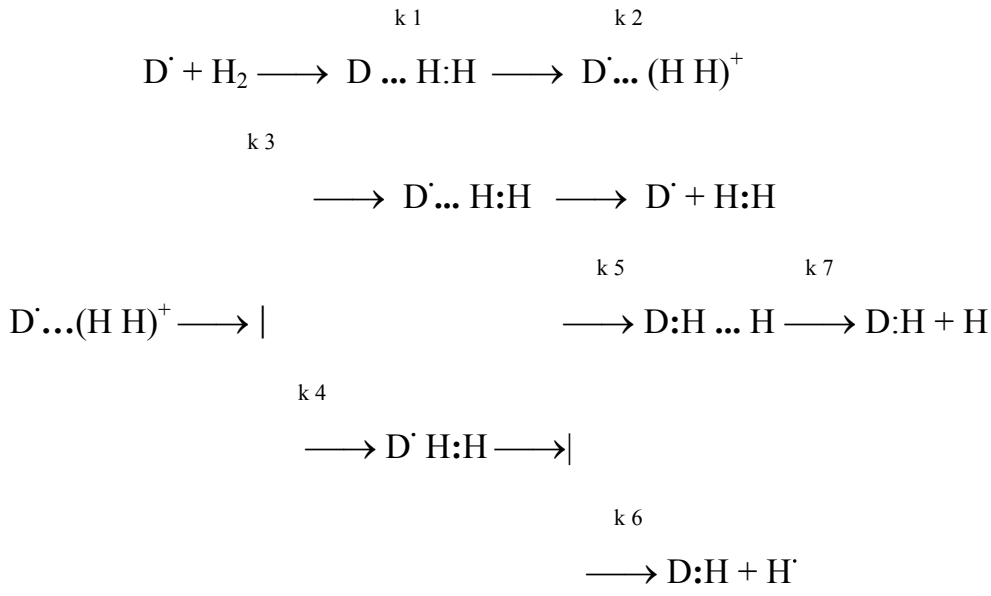
В настоящее время на основании данных, полученных при изучении химических реакций в молекулярных пучках, полагают, что все радикальные и ионные реакции с насыщенными соединениями протекают через образование промежуточного комплекса типа $A^{\bullet}B{:}C$ (где $A^{\bullet}$ – радикал или ион), время жизни которого обычно больше $10^{-12}$с. Поэтому для ранее приведенной (см. разд. 2.2.3) модельной реакции между стадиями ассоциации и диссоциации вклинивается стадия электронной изомеризации:

$$A^{\bullet} + B{:}C \rightarrow A^{\bullet}B{:}C \rightarrow A{:}B\,{}^{\bullet}C \rightarrow A{:}B + C^{\bullet}$$

Энергия связи при этом уменьшается примерно на один порядок, а скорость разрыва связи увеличивается примерно в $10^5$ раз. Столь существенное увеличение скорости реакции в результате электронной изомеризации позволяет предположить, что реакция протекает с образованием некоторого промежуточного соединения со временем жизни менее $10^{-12}$ с, хотя существующие в настоящее время экспериментальные методы не позволяют обнаружить его присутствие.

Явление электронно-ядерной изомеризации подтверждено экспериментально. Во всех исследованных случаях скорость электронной, а точнее электронно-ядерной изомеризации очень высока. Ее измерение стало возможным благодаря развитию сложной современной техники, в частности ядерно-магнитного резонанса и различных видов Мессбауэровской спектроскопии. Таким образом, можно сделать вывод, что образование и

разрушение промежуточного соединения происходит следующим образом:




где $k_i$ — константы скорости соответствующего превращения (i= 1, 2, ...7).

Эта схема позволяет качественно оценить сравнительные значения констант скорости реакции, приняв, что скорость распада ван–дер–ваальсового комплекса близка к скорости колебания ядер. Поскольку связи в комплексе очень слабы, то любое колебание может привести к разрыву связи. А так как частота колебаний составляет примерно $10^{14}$ $с^{-1}$, то и константы $k_1$, $k_5$ и $k_7$ имеют значение близкое к $10^{14}$ $с^{-1}$. Скорость стадии взаимодействия ионов ($k_4$) значительно выше, чем для стадии $k_6$, поскольку она соответствует распаду соединения, в котором ядра занимают некоторое промежуточное положение между их крайними положениями в ван-дер-ваальсовых комплексах. Скорость перехода электронов на стадиях $k_2$ и $k_3$, по крайней мере, на порядок выше скоростей, связанных с колебательным движением ядер.

Современные экспериментальные физические методы позволяют оценить относительную концентрацию каждого из соединений D...H...H по разности сигналов протона, например, в соединении $H_3C^{\bullet}...H:CH_3$, которое образуется при присоединении метильного радикала к метану.

Большую устойчивость ван-дер-ваальсового комплекса можно объяснить существованием резонанса в соединении D...H...H, и релаксацией, как поступательной энергии, так и энергии, выделяющейся при образовании комплекса. Эти предположения подтверждены экспериментально.

Первое предположение подтверждается тем, что константы $k_2$ и $k_4$ больше констант $k_3$ и

$k_7$, а возможность протекания стадии 2 дополнительно подтверждается образованием ионных соединений, в которых переход электронов осуществляется с выделением энергии.

Второе предположение относительно сравнительно высокой устойчивости ван-дер-ваальсовых комплексов основано на *времени релаксации колебательной энергии на диссоциативные уровни.* Так, например, в кластере $I_2He$ время колебательной релаксации составляет 100 пс, а в кластере $H_2Ar$ оно равно 100 нс, т.е. на три порядка больше. Объясняется это более слабым взаимодействием двух типов колебаний в комплексе $H_2Ar$ по сравнению с $I_2He$.

Для конкретной иллюстрации применения теории элементарных взаимодействий рассмотрим основные типы химических взаимодействий.

## *2.3. Радикальные реакции*

### *2.3.1. Реакции образования радикалов*

Для образования радикалов необходимо разрушить в молекуле ковалентную связь. Для разрушения ковалентной связи в молекулах водорода, углеводородов и многих других соединений необходимо затратить около 400 кДж/моль энергии. Образование радикалов может происходить несколькими путями.

1) При нагревании веществ до 2000 К и выше:

$$CH_3–CH_2–CH_3 \rightarrow CH_3–CH_2^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$$

2) Облучением вещества:

$$Cl_2 \rightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

3) Действием электрического разряда:

$$CH_4 \rightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet}$$

Некоторые радикалы могут быть получены и при температурах ниже 400 К. Например, пероксид водорода при 400 К распадается на два радикала:

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH^{\bullet}$$

### *2.3.2. Взаимодействие атомарного брома с молекулярным иодом*

Первой наиболее полно изученной реакцией ассоциации–диссоциации было взаимодействие радикала брома с молекулярным иодом:

$$Br^{\bullet} + I_2 \rightarrow BrI + I^{\bullet}$$

Это исследование выполнил в 1992 г. А.Зеваил с сотрудниками. Они измерили изменение энергии при образовании промежуточных продуктов (рис. 32), время жизни

которых составляло $10^{-12}$ с, и предложили следующий механизм взаимодействия:

$$Br^{\bullet} + I_2 \rightarrow BrII \rightarrow BrI + I^{\bullet}$$

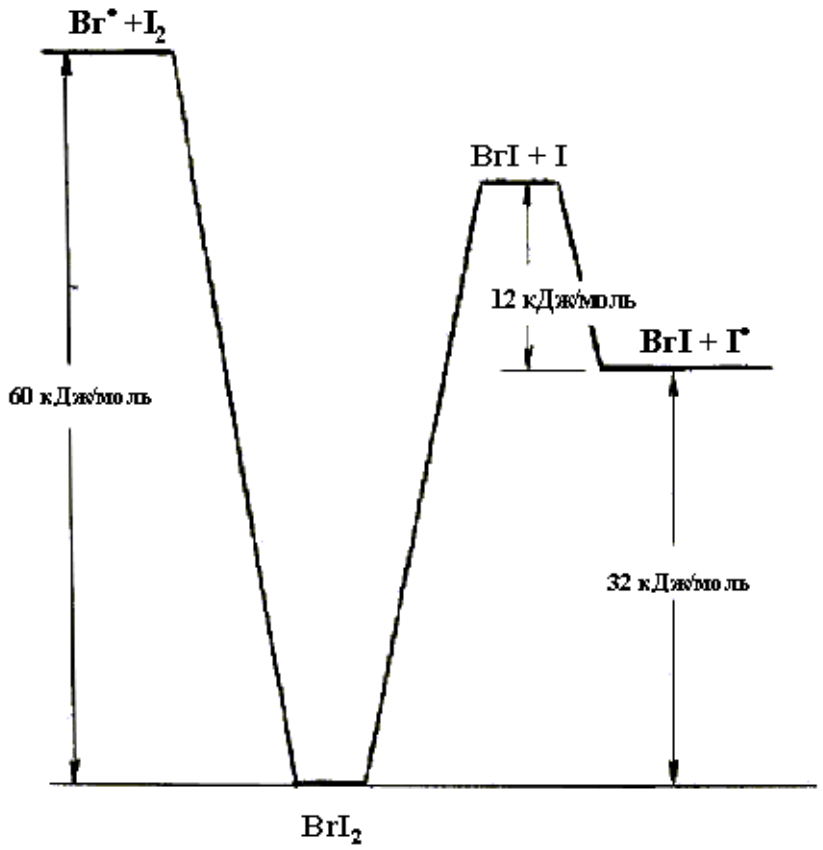



**Рис. 32. Профиль потенциальной энергии взаимодействия $Br^{\bullet} + I_2 \rightarrow BrI + I^{\bullet}$.**

### *2.3.3. Взаимодействие радикала $HO^{\bullet}$ с монооксидом углерода*

Реакция была изучена весьма детально М.Аладжиа с сотрудниками, которые показали, что она протекает в две стадии:

$$HO^{\bullet} + CO \rightarrow HOCO \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$$

Энергетическая диаграмма этой реакции изображена на рис. 33.

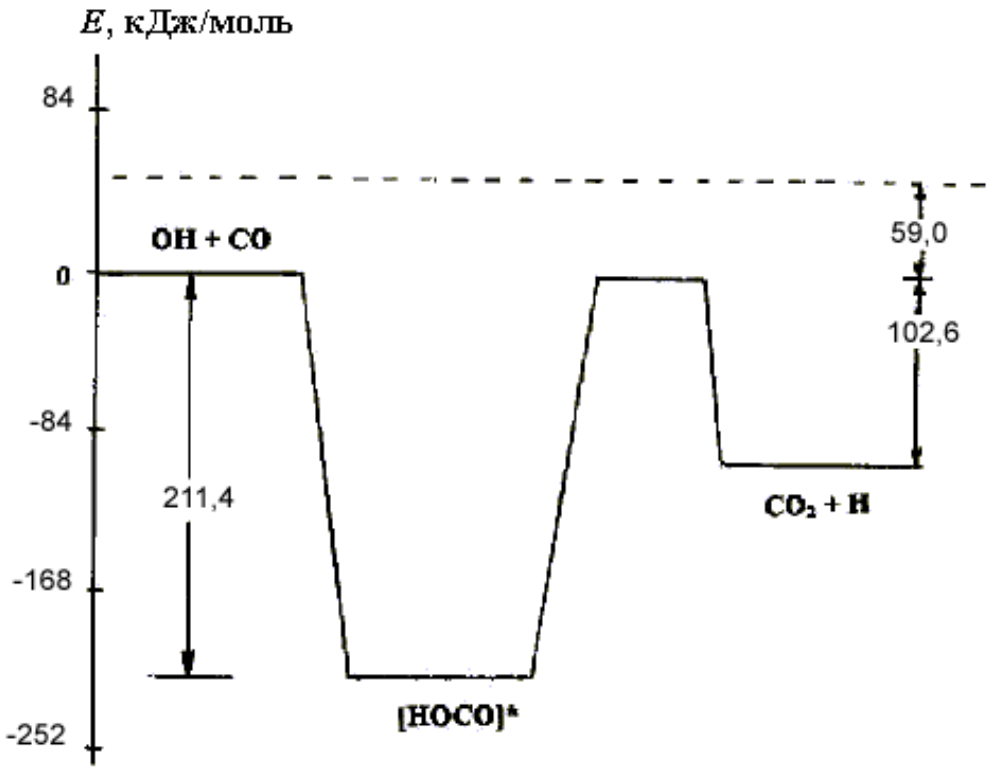



**Рис. 33. Профиль потенциальной энергии взаимодействия $HO^{\bullet} + CO \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$.**

### *2.3.4. Взаимодействие газообразных иода и водорода*

При попытке анализа радикального механизма реакции взаимодействия газообразных иода и водорода

$$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$$

в рамках теории активированного комплекса возникает ряд затруднений. Суммарная наблюдаемая энергия активации этой реакции равна 147 кДж/моль, а энергия активации отдельных стадий, через которые могла бы протекать эта реакция

$$I_2 \overset{1}{\rightleftarrows} 2I^{\bullet}$$

$$I^{\bullet} + H_2 \xrightarrow{2} HI + H^{\bullet}$$

соответственно равны 147 ($E_{a1}$) и 143 ($E_{a2}$) кДж/моль. В соответствии с теорией переходного состояния эта реакция происходит через образование активированного комплекса I•••H•••H, а наблюдаемая энергия активации представляет собой энергию, необходимую для образования этого комплекса. Если действительно реакция протекала бы через стадии 1 и 2 и стадия 1 была бы равновесной, то наблюдаемая энергия активации должна была бы равняться $E_a \approx 0{,}5\ E_{a1} + E_{a2} = 217$ кДж/моль, что значительно выше значения, определенного экспериментально. На основании подобных рассуждений и анализа

кинетического уравнения и было сделано ошибочное предположение о молекулярном характере этой реакции.

Д. Салливан экспериментально подтвердил радикальный механизм взаимодействия газообразного иода с водородом еще в 1967 г. Две возможные схемы радикального механизма этого превращения были предложены Н.Н. Семеновым (а) и Г. Эйрингом (б):

$$\text{(а)}\ I_2 \overset{1}{\rightleftarrows} 2I^{\bullet};\ I^{\bullet} + H_2 \overset{2}{\longrightarrow} HHI \overset{3}{\longrightarrow} H^{\bullet} + HI$$

$$\text{(б)}\ I_2 \overset{1}{\rightleftarrows} 2I^{\bullet};\ 2I^{\bullet} + H_2 \overset{2}{\longrightarrow} 2HI$$

Однако вторая стадия первой схемы (а) невероятна по рассмотренным выше энергетическим соображениям, ибо она представляет собой реакцию образования активированного комплекса. Вторая схема (б) маловероятна хотя бы потому, что вероятность одновременного столкновения трех частиц (стадия 2) ничтожно мала. Таким образом, хотя радикальный механизм этого превращения доказан экспериментально, удовлетворительное его толкование в рамках теории переходного состояния затруднительно.

Анализируя это превращение с позиций теории элементарных взаимодействий, необходимо рассмотреть все возможные маршруты реакции и выбрать наиболее вероятные. Молекулярные взаимодействия могут протекать следующим образом:

$$\text{(1)}\ H_2 + I_2 \rightarrow \begin{array}{c} H \cdots I \\ | \quad | \\ H \cdots I \end{array} \rightarrow 2HI$$

$$\text{(2)}\ H_2 + I_2 \rightarrow H\!:\ H\cdots I\!:\!I \rightarrow H^{\bullet} + HII$$

$$\text{(3)}\ H_2 + I_2 \rightarrow H\!:\!H\cdots I\!:\!I \rightarrow I^{\bullet} + HHI$$

Реакция (1) вряд ли осуществима из пространственных соображений — совмещение в пространстве двух разных реакционных центров взаимодействующих атомов маловероятно. Энергия активации реакции (2) должна быть близка к энергии связи в молекуле водорода (400 кДж/моль), поскольку молекулы $H_2$ и $I_2$ неполярны и влияние их друг на друга в промежуточном соединении несущественно. Энергия активации реакции (3) должна быть близка к энергии связи в молекуле $I_2$ (324 кДж/моль). Нейтральные ковалентные молекулы не влияют друг на друга в промежуточных соединениях, поэтому для образование радикала иода по реакции (3) необходима такая же энергия, как и при простом распаде молекулы иода на радикалы, поэтому наиболее вероятной первой стадией является:

$$I_2 \rightarrow 2I^{\bullet}$$

Далее образовавшийся радикал иода может реагировать с молекулой водорода, а возникшее промежуточное соединение может затем диссоциировать с образованием

радикала водорода:

$$I^{\bullet}+H_2 \rightarrow I^{\bullet}\ H{:}H \rightarrow IH + H^{\bullet}$$

Однако энергия активации этой реакции должна быть равна 143 кДж/моль (см. $E_{a2}$) и поэтому такое развитие процесса неосуществимо по энергетическим соображениям. Здесь видна принципиальная разница между теориями переходного комплекса и элементарных взаимодействий. Если, согласно теории переходного комплекса, энергия активации — это энергия образования активированного комплекса, то в соответствии с теорией элементарных взаимодействий реакция

$$I^{\bullet}+H{:}H \rightarrow I^{\bullet}H{:}H \rightarrow H^{\bullet}+HI$$

протекает через образование промежуточного соединения $I^{\bullet}H{:}H$, возникновение которого не требует энергетических затрат, а наблюдаемая энергия активации есть не что иное, как энергия разрыва связи в молекуле водорода. Реакция $I^{\bullet}+H_2 \rightarrow IH_2$ является реакцией ассоциации и протекает безактивационно. Комплекс HHI может участвовать в дальнейших превращениях. Взаимодействие этого комплекса с еще одним радикалом иода приводит к конечному продукту:

$$I^{\bullet}\ H{:}H + I^{\bullet} \rightarrow IHHI \rightarrow 2HI$$

Реакция диссоциации промежуточного соединения IHHI не требует существенных энергетических затрат, поскольку связь между атомами водорода значительно ослаблена электронной изомеризацией.

На основании полученной зависимости скорости реакции от температуры можно оценивать энергии связи в промежуточных соединениях, времена их жизни и концентрации с достаточной надежностью, а, следовательно, можно выбрать и соответствующие методы их обнаружения с целью подтверждения возможных механизмов превращения. Применительно к рассматриваемому взаимодействию $I_2$ и $H_2$ можно сказать, что энергия связи H—H в промежуточном соединении HHI составляет ~140 кДж/моль, т.е. близка к энергии активации реакции

$$I^{\bullet} + H_2 \rightarrow HI + H^{\bullet}$$

В радикальных реакциях на стадии электронной изомеризации осуществляется переход только одного электрона в соседнее межъядерное пространство. Частота такого перехода очень высока, поэтому в радикальных реакциях до равновесия успевает дойти лишь стадия образования радикалов. Поскольку в реальных химических системах концентрации «готовых» радикалов, ионов или координационно-ненасыщенных соединений, как правило, малы, то основная энергия обычно расходуется на их образование (т.е. на диссоциацию ковалентных молекул, разрушение сольватных оболочек, отщепление

лигандов). Поскольку все эти процессы эндотермические, повышение температуры смещает равновесие в них в сторону образования активных частиц, например:

$$I_2 \rightleftarrows 2I^{\bullet} + \Delta H$$

где $\Delta H$ — тепловой эффект этой реакции, равный энергии связи в молекуле иода.

В соответствии с описанным выше механизмом, лимитирующей стадией является реакция распада промежуточного соединения. Поэтому для маршрутов

$$I^{\bullet} + H_2 \rightarrow I^{\bullet}HH, \quad I^{\bullet} + I^{\bullet}HH \rightarrow IHHI$$

и, наконец,

$$IHHI \rightarrow 2HI$$

общая скорость реакции будет лимитироваться концентрацией промежуточного соединения IHHI, т.е. можно записать:

$$W = k_1\,[IHHI] \qquad (51\,а)$$

Но так как процесс распада IHHI не является равновесным, то концентрация этого комплекса будет определяться концентрациями радикала иода и молекул водорода, т.е. уравнение (51а) можно записать в виде:

$$W = k_2\,[I]^2[H_2] \qquad (51б)$$

С учетом уравнения (50б) окончательно получаем:

$$W = k_2\,[I_2]\exp[-\Delta H/(RT)]\,[H_2] = k\,[I_2]\,[H_2] \qquad (52)$$

где $k$ — константа скорости суммарного превращения ($k = k_2 \exp[-\Delta H/(RT)]$.

### 2.3.5. *Взаимодействие дейтерия с газообразным хлороводородом*

Рассмотрим взаимодействие

$$D_2 + HC1 \rightarrow DH + DC1$$

В газовой фазе в отсутствие катализатора гетеролитический разрыв ковалентной связи, требующий больших энергетических затрат, гораздо менее вероятен, чем гомолитический. Поэтому основные реакции можно представить следующей схемой:

$$(1)\ D_2 + D_2 \rightarrow [D_2D_2] \rightarrow D_2 + 2D^{\bullet}$$

$$(2)\ D_2 + HCl \rightarrow [D_2HCl] \rightarrow DCl + HD$$

$$(3)\ D_2 + HCl \rightarrow [D_2HCl] \rightarrow D_2 + H^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

$$(4)\ HCl + HCl \rightarrow [HClHCl] \rightarrow HClH^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

$$(5)\ HCl + HCl \rightarrow [HClHCl] \rightarrow ClHCl^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$(6)\ D_2 + Cl^{\bullet} \rightarrow [D_2Cl] \rightarrow DCl + D^{\bullet}$$

(7) $D_2 + HC1H^{\bullet} \rightarrow [D_2HClH]^{\bullet} \rightarrow DH + D^{\bullet} + HCl$

(8) $D_2 + H^{\bullet} \rightarrow [D_2H] \rightarrow DH + D^{\bullet}$

(9) $HCl + D^{\bullet} \rightarrow [HClD]^{\bullet} \rightarrow DCl + H^{\bullet}$

(10) $D_2 + ClHCl^{\bullet} \rightarrow [D_2ClHCl] \rightarrow DCl + D^{\bullet} + HCl$

(11) $HCl + D^{\bullet} \rightarrow [HClD] \rightarrow DH + Cl^{\bullet}$

Для начала оценим вероятность каждого из приведенных взаимодействий с позиций теории элементарных взаимодействий. Очевидно, что вероятность маршрута должна увеличиваться с ростом энергии, выделяющейся в результате ассоциации, и с уменьшением прочности связи, разрываемой в ходе реакции диссоциации. С этих позиций более вероятным являются реакции (4) и (5) по сравнению с маршрутами (1)–(3). И действительно, взаимодействие двух полярных молекул HCl должно происходить легче и с большим выделением энергии, чем взаимодействие двух неполярных молекул дейтерия или молекул $D_2$ и HC1. Вероятность протекания названных выше реакций подтверждается также изучением конечных продуктов этих превращений: в ходе маршрутов (4) и (5) образуются радикалы, являющиеся гораздо более реакционно-способными частицами, чем валентно-насыщенные молекулы. Оценить количественное различие в реакциях (7)–(11) значительно труднее, хотя можно отметить меньшую вероятность образования сложных громоздких комплексов HC1HC1 (из-за короткого периода их жизни), распадающихся с образованием радикалов $HC1H^{\bullet}$ и $Cl^{\bullet}$ и $C1HCl^{\bullet}$ и $H^{\bullet}$, соответственно. Было установлено, что:

$$k_1 = 10^{17}/\{T \exp[-412/RT)]\}^{1/2} \quad (53)$$

$$k_2 = 10^{12} \exp[-240/(RT)] \quad (54)$$

$$k_3 = 10^{12}/\{T \exp[-280/(RT)]\}^{1/2} \quad (55)$$

Константы скоростей реакций диссоциации в атмосфере аргона $k_4$ , $k_5$, $k_7$ и $k_{10}$ неизвестны

$$k_6 = 10^{14}\exp[-270/(RT)] \quad (56)$$

$$k_8 = 10^{13}\exp[-30/(RT)] \quad (57)$$

$$k_9 = 10^{12}\exp[-18/(RT)] \quad (58)$$

$$k_{11} = 10_{12}\exp[-18/(RT)] \quad (59)$$

Приведенные сведения не противоречат сделанным выше качественным оценкам. Сопоставим вероятности протекания цепного маршрута (2) с нецепными (3), (9) и (10). Имеющиеся в литературе сведения о скорости реакции

$$HCl + Ar \rightarrow Ar\ C1 + H^{\bullet}$$

можно считать нижней оценкой реакций образования радикалов и в превращении $D_2$ +

HCl, поскольку аргон является более инертным, чем $D_2$ и HCl. При 800 К для этой реакции константа скорости известна и мы можем считать, что $k_3 = 3{,}5 \cdot 10^9$.

Из сравнения скоростей образования конечных продуктов по цепному и нецепному (молекулярному) механизмам видно, что уже через $10^{-4}$ с, когда концентрация радикалов достигнет $10^{-15}$ от исходной концентрации HCl, скорость цепной реакции будет в $10^2$ раз больше скорости нецепной (молекулярной) реакции. Иными словами, скорость молекулярного взаимодействия можно не учитывать при анализе механизма взаимодействия, тем более что даже при 1100 К равновесная концентрация радикалов хлора и водорода не превышает $10^{-12}$ моль/л.

В реакции (5) радикалы $ClHCl^{\bullet}$ и $H^{\bullet}$ также находятся в равновесии с HCl, т.е. цепной маршрут является единственно реализуемым в этом превращении, и его скорость на пять порядков выше молекулярного.

Известные значения констант скоростей превращения позволяют оценить вклад каждого из маршрутов цепного превращения в его общую скорость. Так, при 800 К

$$k_6 = k_{11} = 10\,012, \quad k_8 = 1009, \quad k_9 = 10\,010.$$

Хотя значения этих констант, исключая $k_8$, близки, предпочтение все же можно отдать маршрутам (6) и (11). В таком случае взаимодействие дейтерия с хлороводородом при 800 К можно представить как последовательность следующих реакций:

$$HCl \rightleftarrows H^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

$$D_2 + Cl^{\bullet} \longrightarrow DCl + D^{\bullet}$$

$$HCl + D^{\bullet} \longrightarrow DH + Cl^{\bullet}$$

Приведенная схема позволяет оценить энергию активации реакции

$$D_2 + HCl \rightarrow DH + DCl$$

в виде соотношения:

$$E = E_6 + E_{св}/2 \qquad (60)$$

где $E_{св}$— энергия связи в молекуле HCl, равна 430 кДж/моль. $E_6$ — энергия активации реакции (6), равная 250 (расчет.) и 239 кДж/моль (эксперимент.).

Итак, если образование промежуточного соединения не достигает состояния равновесия, то суммарный процесс лимитируется скоростью образования радикалов. Следовательно, если в системе изначально присутствуют насыщенные молекулы, скорость реакции будет экспоненциально увеличиваться с ростом температуры.

Если же в систему ввести готовые активные частицы (радикалы, ионы, координационно-ненасыщенные соединения), влияние температуры на скорость реакции будет определяться ассоциативно-диссоциативной стадией образования и распада

промежуточного соединения. Когда электронная изомеризация протекает недостаточно быстро, стадия образования промежуточного состояния может дойти до равновесия. Стадия ассоциации, как правило, экзотермична, поэтому повышение температуры будет сдвигать равновесие в обратную сторону, т.е. в сторону образования исходных веществ. В этом случае при повышении температуры возможно снижение скорости суммарного процесса.

### *2.3.6. Взаимодействие водорода с кислородом*

Если при комнатной температуре поместить в закрытый сосуд кислород и водород, то взаимодействие между этими двумя газами не произойдет. Однако если подействовать на эту смесь электрическим зарядом, или возбудить ее каким-либо другим способом, произойдет взрыв. Эта реакция протекает по цепному механизму через стадии зарождения, развития и обрыва (если есть условия) цепи.

*Зарождение цепи* – это процесс начального образования радикалов под действием внешнего возмущения или наличия третьих частиц (например, пылинок или металлов, М):

$$H_{»} + O_2 \rightarrow 2HO^{\bullet}$$

$$H_2 + M \rightarrow 2H^{\bullet} + Me$$

$$O_2 + O_2 \rightarrow O^{\bullet} + O_3$$

где М – металл

*Развитие цепи* может быть простым (когда взаимодействие радикала с молекулой порождает снова один радикал) или разветвленным (когда такое взаимодействие приводит к появлению более одного радикала).

$$HO^{\bullet} + H_2 \xrightarrow{1} H_2O + H^{\bullet}$$

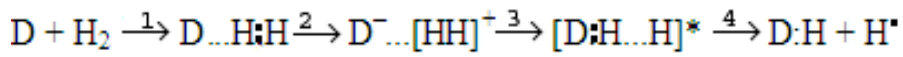
$$H^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{2} O^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

$$O^{\bullet} + H_2 \xrightarrow{3} HO^{\bullet} + H^{\bullet}$$

На стадиях 2 и 3 при взаимодействии радикала с молекулой образуются два новых радикала, и происходит процесс разветвления цепи. Вследствие выделения тепла газовая смесь быстро разогревается, что приводит к экспоненциальному ускорению реакции, которое в свою очередь, обуславливает еще большее тепловыделение и соответствующее увеличение температуры реакционной смеси. Резкое и быстрое (мгновенное) возрастание температуры приводит к такому же быстрому и резкому увеличению давления в системе, что и вызывает взрыв.

### *2.3.7. Химически активированные реакции*

Согласно общей схеме химических превращений, энергия, выделяющаяся на предыдущих стадиях реакции, расходуется на разрушение химических связей. В таком случае помимо ранее рассмотренного пути превращения можно предположить и другой путь, например, для взаимодействия дейтерия и молекулярного водорода:



*Здесь символом * обозначена термически активированная молекула.*

Стадия 4, на которой происходит разрушение слабой химической связи в комплексе [DHH] протекает с поглощением энергии, выделившейся при образовании новых химических связей на предыдущих стадиях. Влияние давления на скорость реакции доказывает существование такого пути превращения. При увеличении давления возрастает скорость диссипации энергии за счет роста числа молекул в единице реакционного объема, т.е. роста концентрации, а это в свою очередь уменьшает долю активных частиц в смеси.

Реакции, в которых выделившаяся на экзотермических стадиях энергия далее расходуется на последующих эндотермических маршрутах, могут быть названы *химически активированными реакциями.* Большая часть радикальных реакций с ненасыщенными молекулами (имеющими двойные и тройные связи) как раз и относятся к такого рода превращениям. Основной особенностью этих реакций является независимость их скорости от температуры, поскольку энергия активации этих реакций, как правило, равна нулю.

## *2.4. Ионные реакции*

### *2.4.1. Образование ионов*

В ионных реакциях активные частицы – ионы — несут положительный или отрицательный заряд. Такие реакции чрезвычайно распространены. Во многих промышленных процессах образование ионов составляет одну из промежуточных стадий. Каждый тип ионных реакций имеет собственное название. Например, реакции между ионами называют *окислительно-восстановительными;* реакции анионов с молекулами называют реакциями *нуклеофильного замещения*.

Образование положительно заряженного иона связано с потерей электронов, т.е. с процессом окисления, а образование отрицательного иона, наоборот, с присоединением электронов, или с процессом восстановления. Образование ионов может происходить в результате следующих процессов:

1) Ионизация атомов:

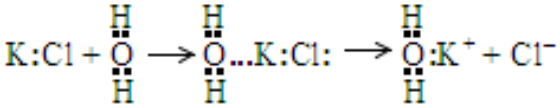
$$K - e^- \rightarrow K^+$$

Энергия, необходимая для реализации такой ионизации, представляет собой первый потенциал ионизации, равный в данном случае 418 кДж/моль.

2) Ионизация молекул:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

3) Ассоциативно-диссоциативные превращения, например:



До создания G-теории и теории элементарных взаимодействий предполагалось, что связи между калием и хлором, а также между калием и водой имеют разную природу. Связь между K и Cl рассматривали как результат перехода электрона от калия к хлору; а связь между ионом калия и хлора с водой — как следствие процесса гидратации (в общем случае сольватации). Предполагалось также, что сольватация экзотермична и выделяющейся при сольватации энергии достаточно для осуществления эндотермичной диссоциации с образованием ионов.

Согласно G-теории химической связи и теории элементарных взаимодействий, в ходе этой реакции отсутствует элементарная стадия перехода электрона от калия к хлору. Вместо этого электронная пара, связывающая калий и хлор, замещается свободной электронной парой кислорода воды. Энтальпия этой реакции равна разности между энергией связи калий–хлор и энергиями связи калий–хлор.

### *2.4.2. Взаимодействие катионов с молекулами*

Среди первых подробно исследованных ионных реакций были газофазные взаимодействия паров щелочных металлов с алкилгалогенидами (реакции в пучках). Общую схему такого рода реакций изображают следующим образом:

$$M^+ + CH_3X \rightarrow MX + H_3C^+$$

В водной среде взаимодействие гидратированного аниона с алкил-галогенидом осуществляется по следующей схеме:

$$(HO \cdot nH_2O)^- + CH_3X \rightarrow CH_3OH + (Cl \cdot nH_2O)^-$$

Большое число исследований было посвящено изучению взаимодействия аниона галогена $X^-$ с молекулой того же ($X_2$) или другого галогена ($Y_2$), а также следующих взаимодействий: $OH^+ + CD_4 \rightarrow OD^+ + CHD_3$

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH^+_5 + CH_3$$

$$OH^+ + D_2 \rightarrow OD^+ + HD$$

Реакции в пучках наиболее активно исследовались в 1956 г. группой исследователей, возглавляемой нобелевскими лауреатами Д.Хиршбахом и М. Поляни. Было установлено, что такие реакции протекают с образованием промежуточных соединений, время жизни которых более $10^{-12}$с. Авторы описывали эти промежуточные соединения как продукты *ассоциации исходных реагентов.*

При исследовании взаимодействия $K^+$ с NaCl предполагалось, что промежуточный комплекс $[KNaCl]^+$ соответствует минимуму на потенциальной кривой, а само взаимодействие описывается следующей схемой:

$$K^+ + NaCl \rightarrow [KNaC1]^+ \rightarrow KC1 + Na^+$$

Анализ такого типа реакций и скорости образования промежуточных комплексов был опубликован в *Chemical Reviews* (1992, V.92, N 7). Полагают, что эти реакции протекают через образование относительно долгоживущего ($< 10^{-12}$с) промежуточного комплекса катион–молекула.

### *2.4.3. Взаимодействие ионов*

Ионные взаимодействия часто встречаются в окислительно-восстановительных (редокс) превращениях, причем возможно взаимодействие между одноименно заряженными ионами. Одной из первых детально изученных реакций этого типа была окислительно-восстановительная реакция в системе:

$$*Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow *Fe^{3+} + Fe^{2+}$$

Было установлено, что скорость этой реакции зависит от концентрации ионов $*Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$, что не укладывалось в рамки ни теории активных столкновений, ни теории активированного комплекса (переходного состояния).

Поскольку экспериментально найденная энергия активации этой реакции близка к нулю, то предположение об объединении двух положительных ионов и образовании из них комплекса без затраты энергии абсолютно неприемлемо. Эффективное и интенсивное исследование подобного рода реакций относится к концу 1940-х и началу 1950-х гг.

Первые работы с применением изотопов были опубликованы в 1952 г. в *J. Phys.Chem*. Наиболее важными были исследования лауреата нобелевской премии Г. Таубе. Он установил, что эти реакции протекают по следующей схеме:

Ассоциация → Электронный переход → Диссоциация.

Для многих реакций этого рода были измерены константы скоростей превращений

и выделены и проанализированы промежуточные соединения. Таубе, например, детально исследовал реакцию

$$[Cr(H_2O)_6]^{2+} + [IrCl_6]^{2-} \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+} + [IrCl_6]^{3-}$$

и разработал механизм этого суммарного превращения:

$$[Cr(H_2O)_6]^{2+} + [\,IrCl_6\,]^{2-} \rightarrow (H_2O)_6\,Cr\,Cl\,IrCl_5$$

$$(H_2O)_6\,CrCl\,Ir\,Cl_5 \rightarrow [Cr\,(H_2O)_6]^{3+} + [Ir\,Cl_6\,]^{3-}$$

Впоследствии реакции такого типа стали называть реакциями перехода электронов. Позднее их выделили в самостоятельную группу, поскольку приведенный выше механизм таких реакций был многократно подтвержден экспериментально.

### *2.4.4. Взаимодействие отрицательных ионов с насыщенными молекулами (реакции нуклеофильного замещения)*

Согласно работам Д.И. Браумэна, опубликованным *в J. Am. Chem. Soc.* в 1976–1986 гг., при протекании реакций нуклеофильного замещения в газовой фазе на поверхности потенциальной энергии обнаруживается двойной минимум. Наличие двойного минимума обычно для данного типа реакций и обусловлено наличием ион-дипольных связей в комплексах.

При исследовании нуклеофильного замещения бромид-иона на хлорид-ион в метилбромиде (S.T.Graul, M.Bowers, *J. Am. Chem. Soc*., 1991, N 113, p.9696) было установлено, что эта реакция идет через образование двух ван-дер-ваальсовых комплексов $Cl^-$ $(CH_3Br)$ и $Br^-$ $(CH_3Cl)$. Было показано, что эти комплексы находятся в равновесии и что реакция протекает по следующей схеме:

$$Cl^- + CH_3{:}Br \rightarrow Cl^-{\ldots}CH_3{:}Br \leftrightarrows Cl{:}CH_3{\ldots}Br^- \rightarrow Cl{:}CH_3 + Br^-$$

В отличие от радикальных реакций в этих превращениях не один, а два электрона переходят из внешнего слоя одного нуклеофила во внешний слой другого в процессе электронной изомеризации. Таким образом, схему перехода электронов можно изобразить в виде:

$$Cl^-{:}\ \ldots\ CH_3{:}Br \rightarrow Cl{:}CH_3\ \ldots\ {:}Br^-$$

Имеющиеся в литературе сведения о скорости замещения бромид-иона в метилбромиде на гидроксид-ион позволили оценить кинетические параметры всех стадий этого нуклеофильного замещения. В соответствии с теорией элементарных взаимодействий эта реакция должна протекать через следующие элементарные стадии:

$$HO^-{:} + CH_3Br \rightarrow HO^-{:}\ldots\ CH_3Br \leftrightarrows HO{:}CH_3{\ldots}{:}Br^- \rightarrow HOCH_3 + {:}Br^-$$

Было установлено, что в случае неполной гидратации (сольватации) гидроксид-иона

(допустим, тремя молекулами воды), реакция протекает с отрицательным температурным коэффициентом, т.е. с повышением температуры; суммарная скорость реакции уменьшается. Снижение скорости реакции связано только с состоянием равновесия в обратимых экзотермических стадиях. Повышение температуры в этом случае смещает равновесие в обратную сторону, уменьшая концентрацию промежуточного соединения, а с нею и скорость всего превращения.

В приведенной выше схеме это относится к стадии 2. Поскольку суммарный температурный коэффициент всей реакции отрицателен, то понятно, что при повышении температуры смещение равновесия влево на этой стадии оказывает более сильное влияние, чем ускорение стадии 3. Из температурной зависимости константы равновесия стадии 2 можно найти тепловой эффект реакции, который равен ~25 кДж/моль. Следовательно, энергия активации стадии 3, а, следовательно, и энергия связи C**...**Br в комплексе HO:$CH_3$**...**Br, составляет не менее 25 кДж/моль.

На основании данных исследований реакций нуклеофильного замещения в газовой фазе предложен механизм подобного рода превращений в водных растворах. В рамках теории переходного состояния предполагается, что высокая энергия активации (~90 кДж/моль) в реакциях нуклеофильного замещения, протекающих в водной фазе, связана с расходом энергии на образование промежуточного соединения (переходного состояния). Согласно же теории элементарных взаимодействий, основной вклад в суммарную энергию активации приходится на энергию образования активных частиц за счет частичной десольватации сольватированных гидроксид-ионов. В тех случаях, когда реакции с участием частично десольватированных ионов протекают с отрицательной энергией активации (т.е. имеют отрицательный температурный коэффициент реакции), логично предположить, что энергия активации нуклеофильного замещения определяется энергией дегидратации иона и не зависит от типа алкилгалогенида, участвующего в реакции.

Поскольку энергия дегидратации зависит от размера иона (чем меньше радиус иона, тем выше энергия дегидратации), следует ожидать, что энергия активации будет уменьшаться с увеличением радиуса сольватируемого иона. Радиус галогенид-ионов увеличивается в ряду: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ и составляет соответственно 1,3; 1,8; 1,9 и 2,1 Å. Энергия активации реакции нуклеофильного замещения в этом ряду снижается от $F^-$ к $I^-$. Особенно заметно это снижение при переходе от $F^-$ к $Cl^-$. В табл. 17 приведены экспериментальные данные по определению энергии активации нуклеофильного замещения с участием некоторых метилгалогенидов.

**Таблица 17. Энергия дегидратации (отщепления одной молекулы $H_2O$ от полностью гидратированного иона) и энергия активации нуклеофильного замещения метилгалогенидов в воде**

| Реакция | Энергия, кДж/моль | |
|---|---|---|
| | реакция дегидратации | реакция замещения |
| $CH_3Cl + F^-$ | 108,8 | 113 |
| $CH_3Br + F^-$ | 108,4 | 106 |
| $CH_3I + F^-$ | 107,5 | 106 |
| $H_3I + Cl^-$ | 98,7 | 92 |
| $CH_3I + Br^-$ | 87,8 | 81 |
| $CH_3F + I^-$ | 74,3 | 96 |
| $CH_3Br + I^-$ | 74,8 | 84 |
| $CH_3I + I^-$ | 73,5 | 76 |
| $CH_3F + HO^-$ | 94,5 | 91 |
| $CH_3Cl + HO^-$ | 95,0 | 102 |
| $CH_3Br + HO^-$ | 95,0 | 97 |
| $CH_3I + HO^-$ | 93,7 | 93 |

Согласно этим данным, энергия активации определяется типом алкилгалогенида, участвующего в реакции. Так, в ряду $CH_3Cl$ — $CH_3Br$ — $CH_3I$ при замещении галогенов фтором энергия активации реакции замещения равна 113, 106 и 106 кДж/моль соответственно. Если атакующим ионом является иод, то в ряду $CH_3F$ – $CH_3Cl$ — $CH_3Br$ — $CH_3I$ энергия активации снижается от 96 до 76 кДж/моль. В реакциях замещения одного и того же алкилгалогенида, например $CH_3I$, разными галогенами энергия активации также снижается, причем существенно, в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, составляя 106, 92, 81 и 76

кДж/моль соответственно. Согласно экспериментальным данным, энергия частичной дегидратации полностью гидратированных ионов $Cl^-$, $Br^-$ и $I^-$ составляет соответственно 106, 94 и 74 кДж/моль, т.е. весьма близка к энергии активации реакций нуклеофильного замещения в водных растворах, когда эти ионы атакуют соответствующий нуклеофил. Таким образом, и эти экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с нашими теоретическими предположениями.

Корректность ранее изложенных рассуждений подтверждают также экспериментальные данные, полученные при определении скорости нуклеофильного замещения реакции

$$HO^-(H_2O)_n + CH_3Br \rightarrow CH_3OH + Br^- + nH_2O$$

Скорость этой реакции уменьшается на несколько порядков при увеличении координационного числа $n$ от 0 до 3 и на восемь порядков при изменении от 3 до 4. Изменение скорости при изменении степени гидратации гидроксид-иона свидетельствует о том, что именно этот ион является активной частицей в данном превращении.

Столь значительное изменение скорости реакции (более чем на восемь порядков), а также исключительная близость значений энергии дегидратации соответствующих гидратированных ионов и энергии активации суммарной реакции нуклеофильного замещения свидетельствует о том, что в реакцию в первую очередь вступают частично дегидратированные ионы. Концентрация частично дегидратированных гидроксид-ионов в водном растворе обычно не превышает $10^{-7}$%.

## *2.5. Реакции координационно-ненасыщенных соединений*

Координационные соединения, наружный электронный слой атома металла которых содержит менее 18 электронов, называют координационно-ненасыщенными соединениями (коненсами). В отличие от ионных и радикальных реакций, теория реакции координационно-ненасыщенных соединений, а точнее их цепные реакции, описаны недостаточно. Поэтому такие реакции будут рассмотрены нами более детально. Кроме того, теория этих реакций была разработана нами до создания G-теории химической связи и химических превращений. Именно в рамках теории превращений координационно-ненасыщенных соединений удалось понять роль и значение химической активации в ходе соответствующего превращения, роль и значение цепных процессов в реакциях координационных соединений и в катализе.

В то же время разработка новой общей теории позволила понять физический смысл роли вакантных орбиталей в ослаблении химической связи. В реакциях координационно-ненасыщенных соединений промежуточными активными частицами являются именно эти

соединения. Само название «координационно-ненасыщенное соединение» уже давно применяется в химической литературе для обозначения координационных соединений с числом лигандов меньшим, чем максимально возможное для данного соединения (соединение с максимально возможным числом лигандов, равным координационному числу данного комплексообразователя, называют координационно-насыщенным).

Термин «координационно-ненасыщенное соединение (коненс)» позволяет выделить тип реакций, отличающихся по характеру промежуточных частиц от ионных и радикальных. Большинство таких соединений содержит также несвязывающие электроны, являясь, таким образом, одновременно и кислотами и основаниями Льюиса.

Целесообразность выделения координационно-ненасыщенных соединений в самостоятельный класс со специальным названием продиктована не только спецификой круга реакций с их участием, но и широтой этого круга, включающего реакции координационных соединений и катализ комплексными катализаторами.

### *2.5.1. Образование координационно-ненасыщенных соединений*

Будем обозначать координационно-ненасыщенные соединения как $M^{\Psi}L_{n-k}$, где M — катион металла, образующего комплексное соединение, L — лиганд, *n* — координационное число, Ψ — символ координационно-ненасыщенного соединения.

Координационно-ненасыщенные соединения могут образовываться в результате реакций (1) диссоциации комплексного иона или (2) элиминирования

$$ML_n \rightarrow M^{\Psi}L_{n-1} + L$$

$$HMn(CN)_5) \rightarrow HCN + Mn^{\Psi}(CN)_4$$

Координационно-ненасыщенные соединения вступают во взаимодействие с лигандами, координационно-насыщенными соединениями и друг с другом. В результате взаимодействия с лигандами образуются либо координационно-насыщенные соединения:

$$(3)\ M^{\Psi}L_{n-1} + L` \rightarrow L`M^{\Psi}L_{n-1}$$

либо произойдет замещение лиганда за счет энергии, выделяющейся при присоединении входящего лиганда:

$$(4)\ M^{\Psi}L_{n-1} + L` \rightarrow L`M^{\Psi}L_{n-2} + L$$

Взаимодействие с координационно-насыщенным соединением $NL_n`$ может привести к образованию другого коненса:

$$(5)\ M^{\Psi}L_{n-1} + NL_n` \rightarrow L`ML_{n-1} + N^{\Psi}L_{n-1}$$

или кластера

$$(6)\ M^{\Psi}L_{n-1} + NL_n` \rightarrow [M^{\Psi}L_{n-1}] - [NL_n`]$$

Все эти реакции весьма типичны для координационных соединений. Реакция (3) представляет собой вторую стадию в реакциях замещения лигандов, протекающую по диссоциативному механизму; (4) — реакция замещения лигандов, протекающая по ассоциативному механизму; (5) и (6) — реакции перераспределения лигандов. Многие окислительно-восстановительные реакции, типичные, например, для карбонильных комплексов, протекают по таким механизмам.

### *2.5.2. Реакции замещения и обмена лигандов*

Термин «замещение» использован для замены одного лиганда на другой (отличный по природе) в комплексном соединении, термин «замена» – для обмена лиганда в комплексном соединении на идентичный лиганд, помеченный радиоактивной меткой. Оба типа этих превращений наиболее детально исследованы в реакциях комплексных соединений. Для объяснения их кинетических закономерностей предложены два механизма:

Диссоциативный:

$$ML_n \rightarrow M^{\Psi}L_{n-1} + L \quad \text{(медленно)}$$

$$M^{\Psi}L_{n-1} + L` \rightarrow ML_{n-1}L` \quad \text{(быстро)}$$

Ассоциативный:

$$ML_n + L` \rightarrow L`ML_n \quad \text{(медленно)}$$

$$L`ML_n \rightarrow L`ML_{n-1} + L \quad \text{(быстро)}$$

Диссоциативный механизм описывает реакции первого порядка по комплексу и нулевого по лиганду, а ассоциативный – реакции первого порядка, как по комплексу, так и по лигандам, т.е. в этом случае скорость реакции пропорциональна концентрации обоих компонентов.

Предполагалось, что некоторые реакции могут протекать по обоим механизмам с превалированием одного из них. Однако эти предположения не объясняли других аномалий, наблюдавшихся в процессе протекания реакций замещения и обмена лигандов. Так, например, константы скорости обмена CO в ряду $Ni(CO)_4$ — $Fe(CO)_5$ — $Cr(CO)_6$ составляют 7,8 $10^{-4}$ $с^{-1}$ при 0 °С, полупериод обмена при 25 °С, и четыре года при 117°С. Константы скорости и параметры активации реакции замещения и обмена CO в $Ni(CO)_4$ на $P(C_6H_5)_3$ и $^{14}CO$ должны быть близки, так как обе реакции протекают по диссоциативному механизму. Однако для реакции замещения $k = 4\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$ при 0°С, а $\Delta H$ = 85 кДж/моль и $\Delta S$ = 2 Дж/К, тогда как для реакции обмена $k = 8\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$, $\Delta H$ = 49 кД ж/моль и $\Delta S$ = –26 Дж/К.

Аналогичные явления наблюдаются при сравнении кинетических и термодинамических параметров реакций с участием других соединений. Остается непонятной

высокая скорость обмена CO в $Co_2(CO)_8$ по сравнению с карбонилами других металлов.

Перечисленные аномалии указывают на то, что описание подобного типа реакций только ассоциативно-диссоциативным механизмом оказывается недостаточным. Применение же теории реакций координационно-ненасыщеных соединений к реакциям замещения и обмена лигандов позволило предложить следующий механизм:

$$ML_n \xrightarrow{1} M^{\psi}L_{n-1} + L$$
$$M^{\psi}L_{n-1} + L' \xrightarrow{2} L'ML_{n-1}$$
$$M^{\psi}L_{n-1} + L' \xrightarrow{3} L'M^{\psi}L_{n-2} + L$$
$$ML_n + L'M^{\psi}L_{n-2} \xrightarrow{4} L'ML_{n-1} + M^{\psi}L_{n-1}$$

Согласно данному механизму, для медленно диссоциирующих координационно-насыщенных комплексных соединений должен наблюдаться первый порядок по комплексу и нулевой по лиганду. Для координационно-насыщенных соединений или в случае комплексов с низкой устойчивостью, т.е. когда равновесие диссоциации сильно сдвинуто вправо, может наблюдаться первый порядок, как по комплексу, так и по лиганду. И действительно, как правило, координационно-насыщенные соединения реагируют по диссоциативному механизму, а коненсы – по ассоциативному, в последнем случае имеются две дополнительные стадии (3 и 4).

По аналогии с радикальными цепными реакциями, реакции стади 1–3 могут быть названы *цепными реакциями координационно-насыщенных соединений (коненсными цепными реакциями)*. Стадия 1 представляет собой зарождение цепи, стадии 2 и 3 – ее развитие, а стадия 4 – обрыв цепи. Простую диссоциативную схему (стадии 1 и 2) можно считать частным случаем цепного механизма с длиной цепи, равной нулю. С энергетической точки зрения цепной механизм является более выгодным по сравнению диссоциативным, поскольку при этом один эндотермический акт сопровождается экзотермическими реакциями обмена (в случае замещения) и нулевым тепловым эффектом (в случае реакции обмена).

Несомненный интерес представляло экспериментальное исследование цепных реакций обмена, например отщепление и обратное присоединение монооксида углерода в дикобальтоктакарбониле, для которого отмечается высокая скорость обмена (константна скорости $k_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · с)).

$$Co_2(CO)_8 + {}^{14}CO \xrightarrow{k_1} Co^{\psi}{}_2(CO)_7 + CO$$

Согласно обычной диссоциативной схеме механизм этой реакции должен включать

следующие стадии:

$$Co_2(CO)_8 \xrightarrow{k_2} Co^{\Psi}_2(CO)_7 + CO$$

$$Co^{\Psi}_2(CO)_7 + {}^{14}CO \xrightarrow{k_3} Co^{\Psi}_2(CO)_7{}^{14}CO$$

Однако при изучении кинетики этих реакций было найдено, что $k_2 = 2 \cdot 10^{-5}$ л/(моль · с), а $k_3 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ л/(моль · с).

Сравнение значений констант скорости $k_1$ и $k_2$ исключает возможность применения простого диссоциативного механизма для описания этой реакции. Учитывая возможные взаимодействия координационно-насыщенного соединения с лигандом и с координационно-насыщенным соединением, приводящие к образованию новых координационно-ненасыщенных соединений, был предложен следующий механизм этого взаимодействия:

$$Co_2(CO)_8 \xrightarrow{1} Co^{\Psi}_2(CO)_7 + CO$$

$$Co^{\Psi}_2(CO)_7 + {}^{14}CO \xrightarrow{2} Co^{\Psi}_2(CO)_6{}^{14}CO + CO$$

$$Co_2(CO)_8 + Co^{\Psi}_2(CO)_6{}^{14}CO \xrightarrow{3} Co^{\Psi}_2(CO)_7 + Co_2(CO)_7{}^{14}CO$$

$$Co^{\Psi}_2(CO)_7 + {}^{14}CO \xrightarrow{4} Co_2(CO)_7{}^{14}CO$$

Поскольку реакция имеет первый порядок по $Co_2(CO)_{8)}$ очевидно, что скорость стадии 3 не должна лимитировать процесс (здесь и далее наиболее медленная стадия в многостадийных процессах с последовательными маршрутами будет называться *лимитирующей стадией)*. Было найдено, что константа скорости стадии 3 составляет 10 л/(моль · с), а энергия активации 20 кДж/моль. Значительно большее значение константы скорости стадии 2 по сравнению со стадией 4 объясняются тем фактом, что в ходе последней реакции число координационно-ненасыщенных соединений не увеличивается.

Цепной механизм и определяющая роль реакции продолжения цепи

$$M^{\Psi}L_{n-1} + L^{`} \rightarrow M^{\Psi}L_{n-2}\,L^{`} + L$$

протекающей практически с нулевым тепловым эффектом, объясняют с единых позиций перечисленные выше аномалии.

Увеличение скорости обмена CO в ряду $Ni(CO)_4 < Fe(CO)_5 < Cr(CO)_6$ объясняется последовательным увеличением координационного числа и, как следствие, возрастанием экранирования лигандами центрального атома. Изменение скорости реакции обмена лигандов различного строения может быть объяснено их разными размерами и пространственными затруднениями в реакции развития цепи. Так, например, обмен CO на $^{14}CO$ происходит быстрее, чем на трифенилфосфин $(C_6H_5)_3P$.

Кроме реакций карбонилов металлов цепной механизм доказан для фотохимического обмена лигандов на радиоактивные изотопы $Cl^-$ и $Br^-$ в комплексных соединениях платины $PtCl_6^{2-}$ и $PtBr_6^{2-}$. Предполагали, что координационно-ненасыщенные соединения $PtCl_5^{2-}$ и $PtBr_4^{2-}$ являются переносчиками цепи. Развитой цепной механизм реакции хорошо согласуется с высоким квантовым выходом.

При исследовании реакций замещения лигандов было установлено, что реакции замещения в октаэдрических галогениминных комплексах Pt(IV) обычно имеют первый порядок, как по комплексу, так и по лиганду, что характерно для ассоциативного механизма. Однако для ряда комплексных соединений Pt(IV) наблюдается не только второй порядок реакции, но и зависимость скорости реакции от типа замещающего лиганда. Так, реакции комплексных соединений $[Pt(NH_3)_2Cl_3]^+$ и $[Pt(en)(NH_3)(NO_2)ClBr]$ (en – этилендиамин) с пиридином имеют второй порядок, как и реакция $[Pt(NH_3)_2Cl_3]^+$ с $NH_3$. Отклонение от правила замещения известны и для карбонильных октаэдрических комплексов. Большинство карбонилов металлов в реакции замещения лигандов имеют первый порядок по комплексу и нулевой по лиганду. В то же время для $[Co(CO)_3(NO)]$ и $[Fe(CO)_2(NO)_2]$ и некоторых других наблюдается суммарный второй порядок в реакциях замещения. Соответственно предполагалось, что указанные реакции протекают по $S_N2$-механизму.

Наблюдаемые отклонения и кажущиеся противоречия могут быть объяснены в рамках предлагаемого подхода наличием стадии

$$M^{\psi}L_{n-1} + L^{`} \rightarrow M^{\psi}L_{n-3}\,L^{`} + 2L$$

Реакция передачи цепи в ряде случаев может лимитировать суммарную скорость процесса. Так, при исследовании кинетики реакций обмена и замещения лигандов в комплексах Pt(IV) было найдено, что скорость реакции обмена описывается уравнением

$$w = k\,[Pt^{(II)}]\,[Pt^{(IV)}]\,[Cl^-]$$

а скорость реакции замещения уравнением

$$w = k\,[Pt^{(II)}]\,[Pt^{(IV)}]\,[NO_2]$$

что хорошо согласуется с коненсным цепным механизмом, по которому лимитирующей стадией является взаимодействие координационно-ненасыщенного комплекса Pt(II) с координационно-насыщенным комплексом Pt(IV).

При введении в систему координационно-ненасыщенных соединений или других соединений, легко диссоциирующих в данном растворителе, реакции замещения протекают по схеме, аналогичной ассоциативному механизму. Однако в этом случае не

исключается дальнейшая диссоциация комплекса:

$$M^{\psi}L_{n-1} \rightarrow M^{\psi\psi}L_{n-2} + L$$

В заключение можно отметить следующее.

1) Концепция реакций замещения координационно-ненасыщенных соединений основана на химически непротиворечивых предположениях.
2) Каждая из стадий надежно подтверждена экспериментально.
3) Суммарный цепной механизм превращения был доказан для реакций как карбонильных, так и некарбонильных комплексов.

Все эти факторы объясняют с единых позиций аномалии в реакциях замещения, имеющиеся в существующих ассоциативно-диссоциативных схемах: разные активационные параметры и скорости реакций замещения, протекающих по диссоциативному механизму; влияние вида замещающего лиганда для реакций этого типа; второй порядок по лиганду в кинетическом уравнении для этих превращений.

### *2.5.3. Реакции внедрения лиганда*

Внедрение лиганда в комплексное соединение можно описать следующей схемой:

$$M—X + Y \rightarrow M—X—Y$$

где X = H, R, OR, $NR_2$, OH, $H_2O$, Cl, Br, I; Y = CO, RCHO, RCN, $SO_2$, $O_2$, олефин, диен, $C_2H_2$.

До возникновения теории коненсных цепных реакций механизм таких превращений трактовался следующим образом:

$$CH_3Mn(CO)_5 \xrightarrow{S} CH_3COMn(CO)_4S \xrightarrow{L} CH_3COMn(CO)_4L$$

Этот механизм хорошо соответствовал кинетическим закономерностям, но никак не соотносился с энергетическими параметрами. Так, энергия активации этого суммарного превращения составляет 62 кДж/моль, тогда как прочность связи M–C лежит в пределах 125–380 кДж/моль. Аналогичные аномалии наблюдаются при внедрении этилена в этилродий по связи металл–углерод. В этом случае энергия активации равна 72 кДж/моль, прочность координационной связи родий–этилен примерно 130 кДж/моль, а энергия разрыва углерод-углеродной двойной связи 264 кДж/моль. Для объяснения низкого значения энергии активации предполагалось, что реакция внедрения лиганда протекает через полярное циклическое соединение с одновременным разрушением старых и образованием новых связей.

Но существование таких полярных комплексов ничем не подтверждено.

В отличие от приведенных выше схем механизм таких реакций в рамках теории

коненсных превращений, например, для внедрения CO в карбонил марганца, может быть описан следующим образом:

$$CH_3Mn(CO)_5 \rightarrow CH_3COMn^{\Psi}(CO)_4$$

$$CH_3\,Mn(CO)_5 + CH_3\,COMn^{\Psi}(CO)_4 \rightarrow CH_3Mn^{\Psi}(CO)_4 + CH_3COMn\,(CO)_5$$

$$CH_3Mn^{\Psi}\,(CO)_4 + CO \rightarrow CH_3COMn^{\Psi}(CO)_4$$

Здесь маловероятные эндотермические превращения служат только для зарождения цепи.

### 2.5.4. *Реакции восстановительного элиминирования*

При исследовании восстановительного элиминирования этана из комплекса $PtXCH_3$ L–L) [X = Cl, Br; L–L = 1,2-бис (дифенилфосфинэтан)] было найдено, что энергия активации этого процесса составляет 69 кДж/моль. Это меньше половины энергии связи Pt–$CH_3$. Для этой реакции предложен согласованный механизм, подобный описанному в реакциях внедрения лиганда:

$$Pt(CH_3)_2L_n \rightarrow L_nPt^{\Psi} + C_2H_6$$

$$L_nPt(CH_3)_2 + L_nPt^{\Psi} \rightarrow L_{n-1}Pt^{\Psi}\,(CH_3)_2 + L_{n+1}Pt$$

$$L_{n-1}Pt^{\Psi}\,(CH_3)_2 + L \rightarrow L_nPt^{\Psi} + C_2H_6$$

### *2.5.5. Окислительно-восстановительные реакции координационно-ненасыщенных соединений*

Такие реакции описываются суммарным уравнением

$$ML_n + N^{\Psi}L_{n-1} \rightarrow M^{\Psi}L_{n-1} + LN^{\Psi}L_{n-1,}$$

которое представляет собой реакцию передачи цепи в коненсном цепном механизме. Для этого типа реакций характерна передача лиганда, несущего заряд. Окислительно-восстановительные реакции (редокс-реакции координационно-ненасыщенных соединений занимают некоторое промежуточное положение между обычными окислительно-восстановительными реакциями и превращениями координационно-ненасыщенных соединений. Поэтому механизм таких реакций должен включать взаимодействия, приводящие к передаче цепи и к ее разветвлению.

Примером цепной разветвленной окислительно-восстановительной реакции может

служить реакция формирования катализатора полимеризации олефинов:

$$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow Al(C_2H_5)_2Cl + TiCl_3C_2H_5$$

$$TiCl_3C_2H_5 \rightarrow HCl + C_2H_4 + TiCl_2$$

$$TiCl_2 + TiCl_4 \rightarrow 2TiCl_3$$

Аналогичный механизм объясняет также автокаталитический характер реакции образования одновалентного родия, являющегося катализатором изомеризации и димеризации олефинов:

$$RhCl_3 \bullet 3H_2O + Rh^{\Psi}Cl3H_2O \rightarrow 2Rh^{\Psi}Cl_2 \bullet 3H_2O \rightarrow 2Rh^{\Psi}Cl \bullet 3H_2O$$

Общим для приведенных ниже реакций замещения, внедрения и отщепления является вхождения лиганда в координационно-ненасыщенное соединение

$$M^{\Psi}L_{n-1} + L` \rightarrow L`M^{\Psi}L_{n-2} + L$$

$$CH_3Mn^{\Psi}(CO)_4 + CO \rightarrow CH_3COMn^{\Psi}(CO)_4$$

$$L_{n-1}Pt^{\Psi}(CH_3)_2 + L \rightarrow L_nPt^{\Psi} + C_2H_6$$

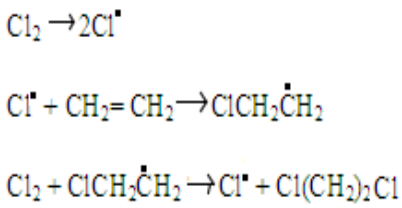
что аналогично реакциям, происходящим при столкновении двух радикалов. В обоих случаях взаимодействующие частицы можно считать химически активированными.

Основным способом образования координационно-ненасыщенных соединений в рассмотренных примерах можно считать вторичную диссоциацию исходного комплексного соединения и его взаимодействие с другим координационно-ненасыщенных соединений. Предполагается также, что взаимодействие с другим координационно-ненасыщенным соединением является более быстрой реакцией, что позволяет влиять на скорость таких реакций введением в систему каких-либо лабильных координационно-ненасыщенных соединений.

## *2.6. Реакции присоединения к олефинам*

Еще задолго до разработки G-теории химической связи и теории элементарных взаимодействий было экспериментально доказано, что присоединение молекул к олефинам происходит по радикальному или ионному механизмам. В рамках же квантово-механической интерпретации химических реакций в соответствии с правилом Вудвордта–Гоффмана присоединение молекул по двойной (тройной) связи запрещалось. Механизм, описанный в литературе, предусматривал в этом случае обязательное образование радикалов, ионов и координационно-ненасыщенных соединений. Первоначальное образование комплексов между олефинами и активными частицами было доказано экспериментально. Комплексы такого типа иногда называют *комплексами с переносом заряда.*

Как это подчеркивалось ранее, электростатическая (энтальпийная) компонента в случае кратной связи всегда слабее, чем для одинарной связи. Поэтому неудивительна столь высокая скорость взаимодействия соединений с кратными связями и различных активных частиц. Однако для реакций присоединения, например, галогенов к олефинам возможно цепное развития процесса:



Высокая химическая активность кислорода также может быть легко объяснена. В молекуле кислорода имеется двойная связь и его взаимодействие с другими веществами протекает по разветвленному цепному механизму. Кроме того, кислород может содержать бирадикал, сильно ускоряющий химические процессы.

Молекула азота, имеющая тройную связь, выпадает из общей картины, согласно которой реакционная способность увеличивается с возрастанием кратности связи. Однако утверждение об исключительной инертности азота является преувеличением. Хорошо известна способность некоторых микроорганизмов фиксировать атмосферный азот при комнатной температуре, превращая его в различные водорастворимые соединения (чаще всего оксиды). Механизм превращений, лежащий в основе бактериальной фиксации атмосферного азота, включает его взаимодействие с координационно-ненасыщенными соединениями.

Экспериментально было доказано, что азот при нормальных условиях вступает во взаимодействие со многими металлами и координационно-ненасыщенными соединениями. Даже синтез аммиака, протекающий при температуре около 500°С, свидетельствует о высокой реакционной способности азота. (Для разрыва связей в молекуле азота необходима температура 5000°С.) В этом случае высокая температура требуется не для образования активных частиц азота, а для активации катализатора синтеза. (Высокое давление, применяемое в технологических схемах, необходимо для увеличения выхода аммиака, равновесный синтез которого протекает с уменьшением газового объема.) В этом плане азот не отличается от ацетилена, который также устойчив до температуры 5000°С.

Экспериментально найденная энергия связи в молекуле азота равна 941 кДж/моль. Энтальпийный вклад в энергию связи для азота существенно выше, чем для углерода. Поэтому и следует ожидать, что взаимодействие активных частиц с азотом будет протекать с меньшей скоростью, чем с ацетиленом.

Предположение о наличии корреляции между увеличением энтропийного вклада в энергию связи позволяет утверждать, что различие в энергии связи в молекулах азота и кислорода гораздо больше, чем в молекулах азота и ацетилена. Это объясняет, почему азот не поддерживает горения (до температур менее 2000°С). Процесс горения веществ в кислороде протекает по радикальному цепному механизму. Скорость этого процесса определяется концентрацией радикалов, образующихся в результате разрыва одной из связей в молекуле кислорода. Поскольку энергия связи входит экспоненциально в константу скорости реакции, низкая реакционная активность азота в сравнении с другими молекулами, имеющими кратные связи, становится объяснимой.

## *2.7. Молекулярные реакции*

Запрещает ли теория элементарных взаимодействий молекулярные реакции? Абсолютно нет! Молекулярные реакции возможны и протекают они по тому же самому механизму:

Ассоциация — Электронная изомеризация — Диссоциация

Попробуем рассмотреть возможность протекания молекулярных реакций в случае сложных взаимодействий. Как уже было показано при взаимодействии молекулы дейтерия с газообразным хлороводородом, более низкая по сравнению с молекулами концентрация радикалов вполне компенсируется их чрезвычайно высокой активностью. Молекулярные реакции, как правило, протекают по цепному механизму, включающему образование активных частиц, их взаимодействие с исходными молекулами, изомеризацию промежуточных соединений и их превращение в конечные продукты реакции.

Однако в некоторых известных случаях, например в реакции Дильса—Альдера, основным маршрутом превращения может явиться и молекулярный. Скорость молекулярного маршрута обусловлена в основном полярностью одного из реагентов и образованием сопряженных атомных систем. В этом случае молекулярный комплекс будет иметь большую продолжительность жизни и электронно-ядерная изомеризация (даже двуэлектронная) будет протекать быстрее по сравнению с системами, не имеющими сопряженные связи. Таутомерные переходы также могут осуществляться по молекулярному механизму.

## *2.8. Основные кинетические корреляции в химических реакциях*

Рассмотрим более подробно, как новый подход к химическим связям и реакциям объясняет широко известные, установленные экспериментально, кинетические закономерности химических реакций:

1) высокую скорость взаимодействия активных частиц с насыщенными молекулами и, соответственно, широкое распространение цепных процессов и ионных, радикальных, каталитических и превращений координационно-ненасыщенных соединений;

2) правила резонанса;

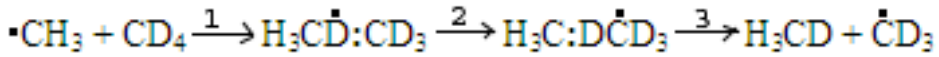
3) влияние растворителей;

4) правила линейности свободных энергий и их частные случаи (правило Уэлла–Эванса–Поляни, правило Семенова–Поляни, постулаты Хэмонда);

5) экспоненциальное влияние температуры на скорость реакции.

В процессе химической реакции происходит разрыв одних (старых) и образование других (новых) связей. При разрыве связи энергия поглощается, а при ее образовании выделяется. Между всеми химическими частицами (радикалами, разноименно заряженными ионами, атомами, молекулами и т.п.) действуют силы притяжения, имеющие электростатический характер. Это наглядно проявляется при снижении температуры в процессе образования ассоциатов, сольватов и аналогичных им соединений со слабыми связями.

Как было показано ранее, при образовании ассоциатов возникает возможность осуществления электронной изомеризации, в результате которой резко ослабляется старая связь и усиливается вновь образуемая. Иными словами, в случае радикалов или ионов реакция протекает следующим образом:



Скорость первой стадии близка к скорости диффузии. Вторая стадия — электронная изомеризация, как это было показано ранее, обычно не лимитирует общую скорость процесса. Общая скорость процесса лимитируется третьей стадией. Скорость этой стадии пропорциональна концентрации изомера B и экспоненциально зависит от энергии, необходимой для разрыва одноэлектронной связи в этом изомере. Таким образом, скорость этой стадии может быть описана уравнением:

$$w = k\,[\mathrm{B}]\exp[-E/(RT)]$$

где [B] — концентрация изомера B; $E$ — энергия, необходимая для разрыва одноэлектронной связи в изомере B; $T$ — температура реакционной среды; $R$ — универсальная газовая постоянная.

Даже при энергии связи менее 20 кДж/моль во взаимодействие вступают молекулы, энергия которых гораздо выше средней; доля этих молекул пропорциональна $[-E/(RT)]$. Изомеры A и B практически симметричны, поэтому концентрацию изомера B в первом приближении можно принять равной половине начальной концентрации радикалов $CH_3$, введенных в систему. Аналогичная картина наблюдается при взаимодействии ионов с

полярными молекулами в хорошо известных реакциях нуклеофильного замещения.

В отличие от взаимодействия радикалов и ионов с насыщенными молекулами, при образовании ассоциатов из простых молекул концентрация электронных изомеров, имеющих слабые связи, должна быть значительно ниже.

Объясняется это, во-первых, тем, что концентрация ассоциатов экспоненциально зависит от энергии ассоциации (сольватации), которая для радикалов и ионов, по крайней мере, на порядок выше, чем для насыщенных молекул. Во-вторых, что более существенно, при электронной изомеризации ослабление связи (уменьшение числа электронов) можно ожидать лишь у электронного изомера, у которого электронное распределение не соответствует минимуму потенциальной энергии электронов. При взаимодействии радикала и иона с насыщенными молекулами энергия выделяется. В результате электронной изомеризации резко ослабляется разрываемая связь и при ее разрыве снова образуются радикал и ион. Поэтому протекание химических реакций по радикальному и ионному цепному механизму в первую очередь следует ожидать при некаталитическом взаимодействии ковалентных молекул.

О значительном распространении радикальных и ионных механизмов взаимодействия свидетельствует весь обширный экспериментальный материал неорганической и органической химии. Интересно отметить, что все подходы к теории химической реакции и объяснения ее закономерностей с точки зрения физики и квантовой механики, а также основанные на них конкретные расчеты в настоящее время относятся лишь к узкому кругу химических превращений или вообще оказались некорректными. Так, широко известное правило орбитальной симметрии Вудвордта–Гоффмана относится лишь к молекулярным реакциям. Оно не применимо в случае ионных, радикальных и каталитических превращений, и в настоящее время в основном применяется лишь для реакции Дильса–Альдера. Даже кинетические расчеты скоростей некоторых простых газофазных реакций (приведенные во всех учебниках по физической химии) при рассмотрении теорий активных столкновений и переходного состояния) также оказались некорректными. Во всех расчетах предполагался молекулярный механизм взаимодействия; при этом наблюдалось блестящее совпадение расчетных и экспериментальных данных. Однако тщательное количественное исследование элементарных стадий взаимодействия радикалов с насыщенными молекулами показало, что эти реакции протекают по радикальному механизму.

Разработанный новый подход к природе химической связи делает ясным физический смысл правил резонанса. Четыре основных правила резонанса определяют концентрацию электронных изомеров в системе. Энергия системы определяется минимумом электронной потенциальной энергии системы.

Большинство корреляций, полученных при исследовании кинетики химических реакций в рамках теории переходного состояния, являются эмпирическими. Связано это с тем, что в рамках этой теории скорость реакции определяется как вероятность достижения переходного состояния, структура которого не могла быть оценена на основе действующей теории химического строения. В рамках же нашего подхода, исключающего необходимость существования переходного состояния (активированного комплекса), становится понятной связь между химическими свойствами реагирующих веществ и скоростью химической реакции.

Как было указано выше, скорость химической реакции определяется равновесием электронных изомеров, образующихся после осуществления стадии ассоциации. Соответственно, концентрация электронных изомеров в системе должна определяться потенциальной энергией электронов в данной системе. Согласно теории ковалентной связи, ван-дер-ваальсовы связи в обоих изомерах являются слабыми. Следовательно, различие в энергиях изомеров полностью определяется различием энергий продуктов реакции и исходных веществ, т.е. тепловым эффектом реакции.

Правила линейности свободных энергий, например Семенова–Поляни, которые были введены авторами как эмпирические, теперь логически вытекают из теории элементарных взаимодействий. Все эти правила стали экспериментальным доказательством онтологической ценности теории элементарных взаимодействий, позволившей от качественной оценки скорости превращения перейти к ее количественному определению.

*Как теория элементарных взаимодействий объясняет влияние пространственного фактора?* В соответствии с изложенным выше общим механизмом протекания сложного превращения, скорость его пропорциональна концентрации ассоциата, которая в свою очередь определяется соотношением скоростей прямой (образование) и обратной (распад) реакций. Общее объяснение пространственной корреляции в теории элементарных взаимодействий аналогично тому, что дает теория переходного состояния.

Совершенно по-другому объяснено влияние растворителя на скорость химической реакции. Согласно теории элементарных взаимодействий, при введении в систему насыщенных молекул реакция протекает через промежуточное образование активных частиц (ионов, радикалов и т.п.), образовавшихся из валентно-насыщенных молекул. В газовой фазе гетеролитическая термическая диссоциация молекул на ионы, требующая затраты примерно 800 кДж/моль, энергетически гораздо менее предпочтительна, чем гомолитическая с образованием радикалов, расход энергии на которую составляет примерно 400 кДж/моль. В то же время в высокополярных растворителях (например, в воде) распад

молекул с гетерополярной связью на ионы с энергетической точки зрения протекает гораздо легче. Связано это с высоким тепловым эффектом процесса сольватации (гидратации) ионов. Поскольку мы рассматриваем два основных типа взаимодействий — радикальный и ионный — необходимо оценить влияние растворителя на скорость взаимодействия в обоих случаях.

Реакция взаимодействия водного раствора хлорида натрия с метанолом может служить иллюстрацией ионного взаимодействия. В водном растворе хлорид натрия полностью диссоциирован, а оба иона в разной степени гидратированы в зависимости от природы ионов (размер, заряд). Скорость замещения гидроксильной группы спирта на хлорид-ион будет зависеть от степени гидратации (сольватации) иона. Температурная зависимость скорости реакции в первую очередь будет определяться энергией десольватации аниона, которая значительно больше, чем энергия разрыва связи С–ОН, ослабленной в ассоциате вследствие электронной изомеризации. В этом плане неудивительны количественное совпадение энергий активации и сольватации и нулевая энергия активации реакции взаимодействия десольватированного аниона с галогенидом.

Лимитирующей стадией нуклеофильного замещения в растворе является десольватация соответствующих ионов. Соответственно, скорость реакции в зависимости от типа частично сольватированного аниона должна уменьшаться с ростом энергии его гидратации, т.е. в ряду $I^- > Br^- > Cl^-$. Обратный порядок наблюдается в газофазных реакциях, которые начинают протекать только при введении в систему десольватированных анионов.

В радикальных реакциях при введении в систему уже готовых радикалов сольватация обычно является стадией ассоциации, например в реакциях радикалов с углеводородами, и, соответственно, энергия активации этого процесса близка к энергии ассоциации. В газовой фазе энергия ассоциации может расходоваться для осуществления процесса диссоциации, как это происходит в известных химически активированных реакциях.

При введении в систему насыщенных молекул лимитирующей стадией реакции, протекающей по радикальному механизму, является диссоциация одного из реагентов на радикалы. Реакция диссоциации исходных насыщенных молекул на радикалы в процессе неразветвленного цепного превращения, как правило, является равновесной. Следовательно, влияние температуры на скорость химической реакции должно проявляться на стадиях диссоциации и равновесия между активными и неактивными частицами. Согласно термодинамике обе эти стадии зависят от температуры. Без дополнительных предположений о наличии переходного состояния легко объясняется более низкая энергия активации взаимодействия (20–40 кДж/моль), чем энергия связи (~400

кДж/моль), при введении в систему активных частиц.

Значительно более высокие значения энергии активации (до 80 кДж/моль), наблюдаемые в ионных реакциях в растворах, нужно приписать процессу десольватации (дегидратации). Энергия активации (~200 кДж/моль), наблюдаемая в радикальных газофазных реакциях обмена, протекающих, согласно нашим представлениям, по цепному механизму, связана с влиянием температуры на состояние равновесия между насыщенными молекулами и радикалами.

Энергии активации (до 400 кДж/моль) соответствуют элементарным стадиям диссоциации насыщенных молекул на радикалы. В этом случае энергия активации равна энергии термической диссоциации молекулы, т.е. энергии разрыва связи в этой молекуле.

## *2.9. Общая теория катализа*

До появления квантовой химии при объяснении катализа рассуждали примерно следующим образом. Кинетическое уравнение константы скорости химической реакции (уравнение (47)) включает экспоненциальный член и предэкспоненциальный множитель. Поскольку вследствие катализа (положительного) реакция ускоряется во много тысяч раз, то его влияние сказывается через экспоненциальный член. Экспоненциальный член содержит единственный переменный параметр, который при постоянной температуре зависит только от природы взаимодействующих веществ и типа реакции, – энергию активации. Следовательно, в случае положительного катализа катализатор снижает общую энергию активации процесса. Некорректность этого объяснения детально будет показана ниже. Следует отметить, что в рамках общей теории катализа несостоятельность, как теории активных столкновений, так и теории переходного состояния становится особенно очевидной.

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

Прежде чем перейти к объяснению явления катализа в свете теории элементарных взаимодействий, рассмотрим более подробно движущие силы химической реакции. Как указывалось выше, скорость любого химического превращения определяется скоростью разрыва имеющихся и возникающих в ходе протекания

химической реакции связей, а также концентрацией исходных и промежуточных веществ. Разрыв связи происходит в результате накопления необходимой для этого колебательной энергии. Соответственно, движущей силой химической реакции является механическая энергия движения молекул, что выражается в увеличении скорости реакции при повышении температуры.

Кроме энергии, накапливающейся на колебательных степенях свободы, для разрыва химической связи в случае химически активированных превращений может также использоваться энергия предшествующей экзотермической реакции. Таким образом, движущими силами химического превращения являются тепловая и химическая энергии. Скорость химической реакции должна увеличиваться как с возрастанием движущей силы процесса (тепловой энергии движения, предшествующего экзотермического эффекта), так и с уменьшением энергии разрываемой связи, т.е. с ее ослаблением. Резкое ослабление связей в насыщенных молекулах происходит в результате присоединения к ним ионов, радикалов, координационно-ненасыщенных соединений с последующей электронной изомеризацией образовавшегося ассоциата. Таким образом, скорость химической реакции должна резко возрастать при появлении в системе таких химически активных частиц.

*Как же теория элементарных взаимодействий объясняет явление катализа?* Согласно этой теории, взаимодействие в насыщенных молекулах протекает по следующей схеме. Насыщенные молекулы диссоциируют на активные частицы, которые взаимодействуют далее по цепному маршруту. Скорость реакции при постоянной температуре определяется концентрацией активных частиц в системе. Их концентрация может быть увеличена путем повышения температуры (в результате термической диссоциации), введением в систему извне активных частиц (ионов, радикалов, координационно-ненасыщенных соединений), облучением светом (фотохимические реакции), введением в систему веществ, которые образуют активные частицы при более низких температурах и легче, чем исходные соединения. Ускорение каталитических реакций при введении в систему активных частиц (ионов, радикалов, и т.п.) описывается в учебниках как примеры каталитических превращений. Наиболее часто приводятся следующие реакции:

1) $RCO_2R + H_2O \xrightarrow{H^+} RCO_2H + ROH$

2) $Cl_2 + H_2 \xrightarrow{Cl^\bullet} 2HCl$

3) $SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO^\bullet} SO_2$

4) $n(CH_2{=}CH_2) \xrightarrow{R^\bullet} (-CH_2-CH_2-)_n$

5) $O_3 \xrightarrow{Cl^\bullet} O_2 + O^\bullet$

В то же время теория элементарных взаимодействий не запрещает протекание молекулярных реакций; скорости приведенных выше реакций гораздо ниже скоростей каталитических превращений. Как уже неоднократно подчеркивалось, основной причиной малой скорости молекулярного взаимодействия являются низкая концентрация промежуточных ассоциатов и существенно более низкие скорость и степень электронной изомеризации.

Второй метод ускорения взаимодействия молекул состоит в увеличении в системе концентрации ассоциатов в присутствии катализатора. Так, катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение, которое способно взаимодействовать с другим реагентом:

$$AB + K \rightarrow ABK$$
$$ABK + CD \rightarrow ABKCD$$
$$ABKCD \rightarrow AC + BD + K$$

где AB и CD — исходные вещества; K — катализатор; AC и BD — продукты реакции.

Ускорение превращения (каталитическое действие) может быть объяснено следующим образом. В отсутствие катализатора промежуточным соединением является комплекс ABCD, а в присутствии катализатора AB—K—CD. Суммарная скорость реакции в обоих случаях пропорциональна концентрации соответствующего промежуточного соединения. Поскольку промежуточные соединения претерпевают дальнейшие превращения (в направлении реакции или распадаются на исходные вещества), их концентрация в системе зависит от прочности связей в комплексах AB—CD и AB—K—CD. Энергия связи обеих молекул с катализатором много выше, чем при их непосредственном объединении. Следовательно, концентрация промежуточного соединения с катализатором много выше, чем без него, что и обуславливает увеличение скорости. Такой механизм действия катализатора типичен для биологических систем, в которых катализаторами являются ферменты (энзимы).

Кроме рассмотренных выше представлений об ускоряющем действии катализаторов

возможны и другие механизмы действия катализаторов.

Как уже отмечалось, такая трактовка механизма действия катализатора и самого явления катализа более понятно, чем утверждение о том, что катализаторами являются вещества, ускоряющие химическое взаимодействие за счет направления реакции по маршруту, требующему меньшей энергии активации.

# 3. Физические и химические свойства веществ

## *3.1. Физические свойства веществ*

В процессе развития естествознания, были введены новые понятия: атом — наименьшая частица элемента, молекула — наименьшая частица вещества.

Превращения, происходящие без какого-либо изменения структуры или состава молекул, получили название *физических.* Превращения, сопровождающиеся изменением структуры и (или) состава молекул стали называть *химическими.* Очевидно, что не составляет особого труда увидеть разницу между физическими и химическими процессами. К физическим процессам относятся такие явления, как *плавление* и *испарение* (парообразование) веществ; к физическим свойствам — блеск, твердость, плотность, цвет, электропроводность и т.д.

Химические свойства в основном характеризуются способностью веществ вступать в химическое взаимодействие. Растворимость веществ и их диссоциация в растворе занимает некоторое промежуточное положение между физическими и химическими процессами.

Согласно нашей теории, связи, разрушаемые в химических и физических процессах, имеют одну и ту же электростатическую природу, но разную энергию. Существуют три основных типа связи. Первый тип включает связи, в которых используется (расходуется) энергия сродства к электрону обоих связываемых атомов (ковалентные, гомо- и гетерополярные связи). Второй тип включает связи, в которых используется энергия сродства к электрону только одного из связываемых атомов — донорно-акцепторные связи. Третий тип включает связи, в которых не используется энергия сродства к электрону ни одного из связываемых атомов— ван-дер-ваальсовы связи. Все три типа связей имеют одну и ту же электрическую природу. Наибольший выигрыш энергии в процессе образования связи обусловлен концентрацией (сгущением) положительного заряда (70—90%) и сродством атомов к электрону (30—10%). Несмотря на то, что на долю сродства атома к электрону приходится менее 30% от общего выигрыша энергии, исключение последнего может привести к снижению энергии связи на порядок. Происходит это потому, что эти 30% энергии притяжения (притяжение электрона атомным ядром) составляют 300 кДж/моль, что соизмеримо с суммарной энергией химической связи.

Приведенное выше соотношение между вкладами в общую энергию связи связано с энергией притяжения электронов ядром. Однако такое распределение энергии условно. Общий выигрыш энергии достигается при повышении эффективного заряда ядер в процессе

образования молекулы. Поскольку природа всех трех типов связи идентична, эти связи различаются только энергией, необходимой для их разрушения (или выделяемой при образовании). И действительно, для разрушения связей первого типа требуется энергия, равная 50—500 кДж/моль, второго — 25—200 кДж/моль и третьего — 5—30 кДж/моль.

В соответствии с термодинамикой, в частности с электронной теплоемкостью веществ, энергия системы может быть рассчитана по уравнению

$$E=10kT \qquad (61)$$

где $k$ — постоянная Больцмана; $T$ — абсолютная температура.

Определенная по этому уравнению температура, при которой будут разрушены связи всех трех типов составляет соответственно 4000, 1500 и 400 К.

Как уже отмечалось ранее, атомы обычно связаны друг с другом разными типами связей. Например, в твердых металлах каждый атом связан с другими одинарной, двойной, тройной или донорно-акцепторной связями. Исторически эти связи называют *металлическими.* Среди особого вида связей следует назвать *сопряженные* (представляющие собой комбинацию одинарных и двойных связей) и *ароматические* связи (например, в молекуле бензола). Каждый из этих типов связи проявляется в специфических свойствах соответствующих веществ.

Как уже отмечалось, если атом связан с другими атомами связями различных типов, энергия разрушения слабой связи увеличивается, тогда как энергия разрушения более прочной связи, наоборот, уменьшается. Например, энергия разрыва связи в молекуле бензола составляет 520 кДж/моль, тогда как энергия одинарной и двойной углерод-углеродных связей равны соответственно 350 и 600 кДж/моль. Как правило, можно предположить, что энергия разрушения слабых связей увеличивается с ростом числа прочных связей и их энергии.

Максимальное число прочных ковалентных связей образуют атомы элементов, у которых внешний электронный слой заполнен наполовину (см. разд. 1.7.). Когда число наружных электронов становится больше или меньше половины числа полностью заполненного слоя, возможность разрушения связей между атомами становится более реальной.

При уменьшении числа электронов возрастает число донорно-акцепторных связей за счет уменьшения числа ковалентных связей. А с увеличением числа электронов число ковалентных связей увеличивается и вместо донорно-акцепторных появляются очень слабые ван-дер-ваальсовы связи.

Углерод в виде модификации алмаза (углерод образует четыре идентичные связи) является самым твердым веществом. Его коэффициент сжатия $1{,}6\cdot10^{-7}$ см$^2$/кг, температура

плавления более 3550°С, температура кипения 4827°С. Теплота парообразования кристаллического углерода 718 кДж/моль, теплота плавления 104 кДж/моль. Углерод-углеродные ковалентные связи являются наиболее прочными. Таким образом, физические свойства алмаза находятся в соответствии с G-теорией химической связи.

В том случае, когда в наружном слое атома находится один электрон, и его первый потенциал ионизации меньше 500 кДж/моль, следует ожидать резкого снижения энергии связи в металлах, образованных из таких атомов. Этим объясняются очень низкие температуры плавления и кипения, низкие теплоты фазовых переходов.

Именно такие свойства характерны для щелочных металлов. Например, в случае цезия и лития температура плавления составляет соответственно 28 и 179°С , теплота плавления 2 и 3 кДж/моль, теплота парообразования от 67 и 148 кДж/моль. Все эти металлы очень мягкие. Согласно G-теории химической связи, расстояние между их ядрами в кристаллах много больше, чем в случае других металлов, что и определяет их низкую плотность (плотность некоторых даже меньше плотности воды).

Физические свойства веществ определяются не только числом электронов во внешнем слое атома, но и типом связи, которую данный атом образует. Как известно, атомы способны образовывать не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи. Например, наружный слой в молекулах $N_2$ и $O_2$ заполнен полностью (содержит восемь электронов). В жидком и твердом состоянии как $N_2$, так и $O_2$ образуют кратные связи между атомами и ван-дер-ваальсовы между молекулами.

Температура плавления твердого азота составляет –209°С, а кипения –195°С, его теплоты плавления и парообразования соответственно равны 0,72 и 5,38 кДж/моль. Температуры плавления и кипения кислорода равны соответственно –128 и –183°С.

Известно, что физические свойства элементов определяются не только электронной структурой их атомов, но атомной массой. Влияние атомной массы элемента на плотность вещества ясно без дополнительных объяснений. Влияние массы ядер на теплоты плавления и парообразования вытекает из кинетической теории газов. В соответствии с этой теорией, чем выше атомная масса, тем меньше кинетическая энергия при той же температуре. Атомы и молекулы с большей массой при близких значениях потенциальной энергии приобретают соответствующую кинетическую энергию при более высокой температуре. Кроме массы ядер на физические свойства веществ влияет их пространственная структура (см. разд.1.9.) .

Воспользуемся для объяснения физических свойств веществ G-теорией химической связи. Когда число электронов в наружном атомном слое равно четырем, что соответствует половине от полного заполнения, вещества имеют наивысшую температуру кипения и

теплоту парообразования. Любое изменение этого числа приводит к уменьшению этих характеристик. Такая зависимость наблюдается для первых двадцати элементов. Она наиболее наглядно проявляется при сопоставлении свойств щелочных и других металлов.

Как отмечалось ранее, низкие значения температур и теплот плавления и парообразования (кипения) у азота и кислорода связаны с образованием кратных связей. Аномальные свойства галогенов объясняются полной застройкой наружного электронного слоя при образовании двухатомных молекул этих веществ.

Зависимость энергии связи от первого потенциала ионизации для двухатомных молекул имеет экстремум. Элементы, находящиеся в середине периода, т.е. имеющие по четыре электрона в наружной оболочке, образуют соединения не только с максимальным числом ковалентных связей, но и с максимальной их энергией. Таким образом, можно ожидать, что зависимость физических свойств простых веществ от ППИ элементов будет иметь аналогичный характер. Сравнение зависимости от ППИ физических характеристик некоторых элементов (табл. 18, рис. 34, 35) и энергии связи для гомоядерных двухатомных молекул из этих элементов (см. рис. 6-8) свидетельствуют об их полной аналогии.

**Таблица 18. Зависимость температуры и теплоты плавления, а также температуры и теплоты парообразования некоторых простых веществ от первого потенциала ионизации элементов**

| Эле-мент | Порядковый номер | ППИ, эВ | Темпера-тура плавления, °С | Теплота плавления, кДж/моль | Температу-ра кипения, °С | Теплота паро-образования, кДж/моль |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Na | 11 | 5,1 | 97 | 2,6 | 882 | 90 |
| A1 | 13 | 5,9 | 660 | 10,7 | 2467 | 291 |
| Si | 14 | 8,1 | 1414 | – | 2335 | 170 |
| K | 19 | 4,3 | 63 | 2,4 | 774 | 77 |
| Sc | 21 | 6,5 | 1539 | 16,1 | 2727 | 305 |
| Ti | 22 | 6,8 | 1657 | 18,6 | 3260 | 397 |
| V | 23 | 6,7 | 1890 | 17,5 | 3000 | 456 |
| Cr | 24 | 6,7 | 1890 | 14,6 | 2482 | 349 |
| Cu | 29 | 7,7 | 1084 | 13,3 | 2595 | 305 |
| Ga | 31 | 6,0 | 30 | 5,6 | 2403 | 267 |
| Ge | 32 | 9,7 | 958 | – | 2700 | 333 |
| As | 33 | 9,8 | 817 | 32,0 | 613 | 139 |
| Se | 34 | 9,7 | 220 | 5,2 | 684 | 14 |

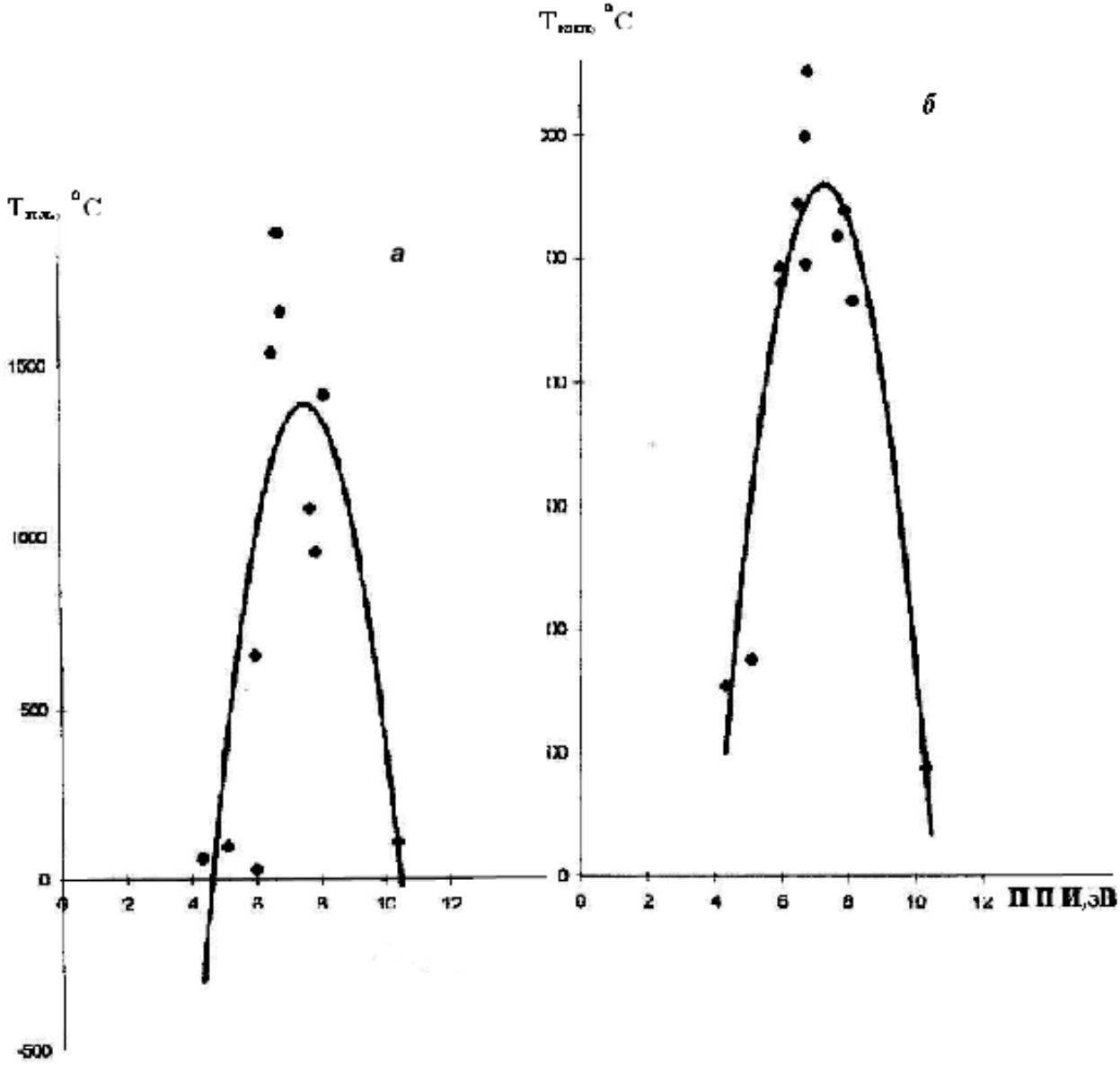



**Рис. 34. Зависимость (а) температуры плавления и (б) температуры кипения от первого потенциала ионизации в ряду Na–Ga**

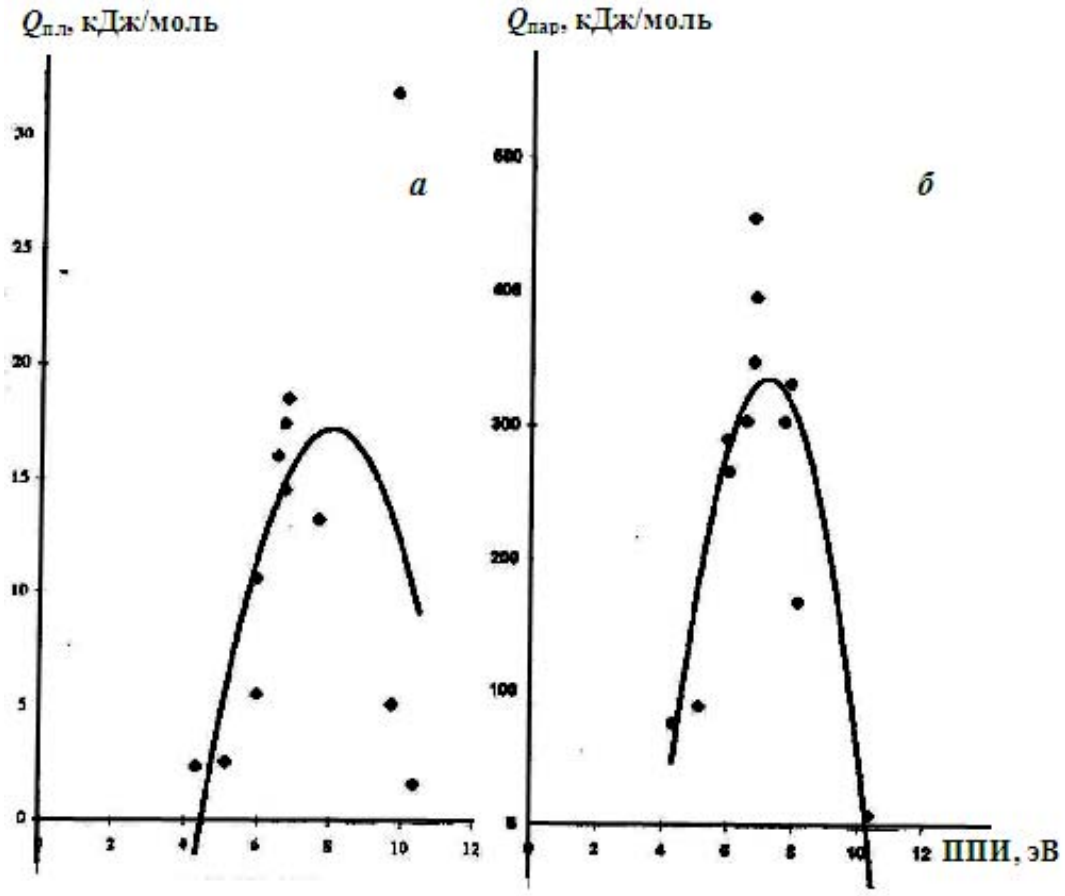



**Рис. 35. Зависимость (а) теплоты плавления и (б) теплоты парообразования от первого потенциала ионизации элемента в ряду Na–Ga**

Дополнительным подтверждением является аномальное поведение Zn, Cd и Hg, которые образуют очень слабые ковалентные связи. Например, температура плавления ртути –38°C, теплота плавления 2,33 кДж/моль, температура кипения 356°C, теплота парообразования 58 кДж/моль. В то время как предшествующее ей золото (Au) и следующий за Hg таллий имеют температуры плавления 1064 и 302°C, теплоты плавления 12,7 и 4,31 кДж/моль, температуры кипения 2966 и 1457°C и теплоты парообразования 310 и 168 кДж/моль соответственно.

Физические свойства элементов, следующих за кальцием, хорошо объясняются с помощью одного из основных предположений G-теории химической связи о том, что наружная оболочка этих атомов может содержать более восьми электронов. Сравнение первых потенциалов ионизации элементов с порядковыми номерами от 19 (K) до 29 (Cu)

показывают, что при увеличении заряда ядра от 19 до 29 число электронов в наружном слое атома увеличивается от 1 до 12. В атомах с номерами от 29 до 36 (Kr) и с 47 (Ag) по 54 (Xe) число электронов в наружном слое увеличивается от 1 до 8. Зависимость ППИ этих элементов от их положения в ряду (фактически от порядкового номера или заряда ядра) и правила образования как ковалентных, так и донорно-акцепторных связей аналогичны первым двадцати элементам. Для элементов с порядковыми номерами 26–28 и 44–46 максимальное число электронов в наружной атомной оболочке может увеличиваться до 18, т.е. возникает насыщенная, или полностью застроенная электронная оболочка. Например, устойчивые соединения следующих металлов подчиняются правилу 18 электронной оболочки: V, Cr, Mn, Fe, Ni, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd. Неудивительно, что карбонилы некоторых из этих металлов в обычных условиях представляют собой не только жидкости ($Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$), но и газы ($HCo(CO)_4$).

Физические свойства веществ зависят не только от энергии связи и числа связей, которые атом может образовывать, но и от пространственной структуры этих веществ. Как отмечалось ранее (см. разд. 1.9), углы между атомами, связанными в молекулу, как правило, близки. Расстояние между центрами связываемых атомов определяется взаимным отталкиванием связывающих электронов. Когда расстояние максимально, то энергия отталкивания электронов минимальна, что соответствует и минимальной энергии всей системы. Однако энергия отталкивания, которая и определяет пространственную структуру веществ, изменяется весьма незначительно при уменьшении валентных углов между одними атомами и одновременном увеличении их между другими. Так, например, углерод, как известно, существует в виде двух модификаций: графита и алмаза. Валентные углы между всеми углеродными атомами в алмазе идентичны и равны 109°. А в графите валентные углы между тремя атомами углерода, расположенными в одной плоскости, составляют 120°, а угол между ними и четвертым углеродным атомом, находящимся в перпендикулярной плоскости, равен 90°.

Таким образом, в этом случае увеличение угла между тремя атомами углерода с 109° до 120°, сопровождаемое уменьшением энергии, компенсируется повышением энергии за счет уменьшения валентного угла со 109° до 90°. Энергия связи в графите меньше, чем в алмазе. Межэлектронное отталкивание (отталкивание между связывающими электронами в паре) приводит к резкому уменьшению энергии между тремя атомами углерода и четвертым атомом в графите по сравнению с одинаково высокой энергией между всеми углеродами в алмазе. Графит мягок и имеет слоистую структуру.

# 4. Заключение

В этом разделе подведен краткий итог результатам наших работ в области химии за период 1980–1997 гг. Наиболее существенные результаты, позволившие лучше понять химию как науку о строении и превращении вещества, отражены в разработанных нами: 1) теории строения вещества, 2) теории химической связи, 3) теории химических реакций, 4) объяснении связи между физическими и химическими свойствами веществ, роли строения наружного электронного слоя в физике и химии различных веществ.

Ниже кратко описаны новые данные, полученные нами в приведенных выше направлениях.

## *4.1. Теория строения и теория химической связи*

Еще в 30-е годы завершившегося столетия было установлено, что структура и превращения химических веществ определяются изменениями электронной энергии внешнего электронного слоя атомов. Сведения, накопленные и обобщенные в работах Д.И. Менделеева, Г. Льюиса и Л. Полинга, позволили объяснить строение различных веществ и предсказывать их физические и химические свойства. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева, правила Льюиса, теория резонанса, теория отталкивания внешних электронных оболочек позволили предсказывать пространственную структуру химических соединений.

Открытие огромного числа химических реакций (особенно в органической химии) позволило во многих случаях предлагать методы синтеза различных химических соединений. В начале 19-го столетия были окончательно сформулированы основополагающие начала химии: молекулярно-кинетическая теория и теория химических превращений. В рамках теории строения было установлено, что химические вещества (молекулы) состоят из атомов, которые соединены друг с другом химическими связями. Для органических веществ были сформулированы правила (прежде всего, четырехвалентности атома углерода), позволившие предсказывать структуру органических соединений. Правила Льюиса и теория резонанса дали возможность предсказывать структуру как органических, так и неорганических соединений.

На повестке дня встал вопрос о физической природе химической связи. Необходимо также было дать физическое толкование перечисленным выше законам и правилам (Периодический закон, правила Льюиса, теория резонанса и т.п.). Неясными оставались вопросы: *Почему именно два электрона, а не один или три образуют химическую связь? Почему каждый атом в ходе химического взаимодействия стремится достроить свою внешнюю электронную оболочку до электронной оболочки следующего за ним инертного*

*газа? Почему бывают исключения из этого правила и т.д.?*

Такие вопросы возникли в процессе развития химии. В 1930-х гг. традиционное развитие химии сменилось другим направлением — квантовой химией, которая, однако, уже в 1980-х гг. была практически признана как ошибочное направление в развитии науки. С начала 1980-х гг. мы продолжили классическое направление в химии, призванное углубить понимание наиболее важных химических явлений, таких как образование химических связей и протекание химических реакций.

Совершенствование наших знаний относительно физической природы химической связи прошло путь от заключения о том, что в ходе химической реакции энергия системы уменьшается, до объяснения, почему это происходит (качественное объяснение роли энтальпийного фактора) и почему для большинства систем происходит снижение энергии (количественная оценка энтальпийного фактора для гомо- и гетероатомных молекул).

Нам удалось объяснить, почему энергия, необходимая для разрыва связи больше, чем разность между энергией молекулы и составляющих ее атомов (качественная оценка энтропийного вклада). Мы также установили количественное влияние энтропийного фактора на энергию разрыва химической связи.

Оценка влияния энтальпийного и энтропийного факторов позволила составить систему из трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными. Эта система уравнений была выведена на основе модели, построенной на предположении о том, что образование ковалентной связи (гомо- и гетероатомной) осуществляется за счет электронов, находящихся на орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей взаимодействующие ядра. При выводе системы уравнений было принято, что электрон представляет собой материальную частицу, обладающую определенной массой, отрицательным электрическим зарядом и орбитальной скоростью вращения. Решение системы уравнений для молекулы водорода показало, что расхождение результатов расчета и эксперимента не превышает 4%, что убедительно свидетельствует о корректности модели. Решение системы этих уравнений позволило глубже понять основные вопросы, возникающие при совершенствовании и развитии теории строения химических веществ.

Решение этой системы уравнений позволило понять физическую природу химической связи и такие законы, как правило валентностей Льюиса и теорию резонанса. Так, это дало возможность определить оптимальное число связывающих электронов и радиус орбиты, на которой эти электроны вращаются. Эта система уравнений позволила понять функциональную зависимость между энергией связи в двухатомных молекулах, первым потенциалом ионизации взаимодействующих атомов и числом связывающих электронов. Было найдено, что в случае близких первых потенциалов ионизации

взаимодействующих атомов зависимость энергии связи от их ППИ проходит через максимум. Если же ППИ атомов существенно различаются, то энергия связи увеличивается пропорционально разности первых потенциалов ионизации связываемых атомов. Решение системы уравнений позволило также рассчитать зависимость от первых потенциалов ионизации таких параметров, как длина связи, полярность связи, радиус не только той орбиты, на которой вращаются связывающие электроны, но и орбиты, на которой находятся несвязывающие электроны. Результаты всех расчетов находятся в хорошем соответствии с результатами экспериментов по определению потенциалов ионизации, энергии связи, длины связи и полярности связи.

Справедливость модели была подтверждена совпадением расчета и эксперимента и в многоатомных системах. В этом случае ковалентная химическая связь имеет различную направленность, а валентные углы зависят от сил отталкивания электронных орбит, на которых находятся связывающие электроны. Расчет радиуса орбиты, на которой находятся несвязывающие электроны, показал, что он больше радиуса орбиты со связывающими электронами. Согласно модели, отталкивание между электронными парами усиливается пропорционально увеличению радиуса орбиты, на которой эти электроны находятся. В соответствии с расчетами межэлектронное отталкивание усиливается в ряду: связывающая пара—связывающая пара < несвязывающая пара—связывающая пара < несвязывающая пара—несвязывающая пара.

Такая же последовательность наблюдается экспериментально и отражена в теории отталкивания внешних электронных оболочек. Наряду с хорошим совпадением результатов расчета и эксперимента для большинства элементов наблюдается и резкое различие для ряда элементов, названных нами аномальными. К числу аномальных элементов относятся инертные газы, а также элементы второй группы, имеющие по два электрона в наружном слое и образующие двухатомные молекулы.

Аномально низкая энергия связи, образуемой этими элементами по сравнению с другими, объясняется отрицательным значением энергии сродства к электрону. В результате решения системы уравнений было найдено, что в процессе образования ковалентной связи оба связывающих электрона входят в наружный электронный слой каждого из атомов, которые в результате образования связи приобретают один дополнительный электрон. То обстоятельство, что элементы, образующие двухатомные молекулы с аномально низкой энергией, совпадают с элементами, имеющими отрицательное значение сродства к электрону, говорит о том, что вхождение электронов в наружную оболочку в этом случае требует дополнительной затраты энергии для связывания атомов. Мы определили аномальность поведения этих атомов как результат межэлектронного

отталкивания электронов в наружных электронных оболочках атомов. Число электронов во внутренних слоях атомов одинаково, вот почему при увеличении эффективного заряда ядра, и соответственно, числа электронов, число электронов в наружном слое меняется периодически.

Согласно электростатике, первые потенциалы ионизации элементов и их сродство к электрону также меняются периодически.

Три основных параметра определяют физические и химические свойства элементов: валентность, энергия связи и реакционная способность. Уяснение причины аномального поведения ряда элементов позволило понять: 1) физическую природу валентности; 2) взаимосвязь между первыми потенциалами ионизации элементов, сродством атомов к электрону, числом электронов в наружном электронном слое и их физическими и химическими свойствами, а также причину их периодического изменения; 3) физическую природу Периодического закона.

Следовательно, мы более глубоко стали понимать и правило Льюиса. Вместо фраз: «молекула состоит из атомов, которые соединены друг с другом за счет образования электронных пар, использующих атомные орбитали взаимодействующих атомов» и «наиболее важным требованием, обеспечивающим образование стабильной связи, является достижение взаимодействующими атомами конфигурации соответствующих инертных газов», мы предлагаем следующее.

Благодаря решению системы уравнений стало более ясным, что:

1) минимальная электронная энергия при образовании из атомов двухатомных молекул достигается в том случае, когда два электрона (не три и не один) вращаются между соединенными ядрами;

2) при образовании ковалентной связи число электронов в наружном электронном слое объединяемых атомов увеличивается на единицу.

Межэлектронное отталкивание (между наружными электронами) лимитирует число электронов, которые могут внедриться во внешнюю электронную оболочку атома при образовании химической связи. Именно поэтому число связей, которое может образовать один атом с другими атомами, ограничено. Число электронов во внешнем слое с учетом присоединяемых электронов в процессе образования химической связи для первых 20 элементов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева не может быть больше восьми.

Корректировка теории резонанса включает уяснение физической природы явления, описываемого теорией. Стало ясным, что явление резонанса связано с явлением электронно-ядерной изомеризации.

Мы нашли ответы на многие специфические вопросы.

*1) Почему инертные (благородные) газы инертны?*

*2) Почему энергия связи в молекуле фтора ($F_2$) меньше, чем в молекуле хлора ($Cl_2$)?*

*3) Почему ртуть, будучи металлом, при комнатной температуре жидкая?*

*4) Почему в процессе образования химической связи атомы стремятся достроить свою внешнюю электронную оболочку до оболочки инертных газов?*

## *4.2. Теория химических реакций*

В ходе развития теории химических реакций, возникали следующие основные вопросы.

*1) Почему не все термодинамически возможные реакции могут быть осуществлены?*

*2) Почему для протекания химической реакции требуется дополнительная энергия (энергия активации), которая намного меньше энергии, необходимой для термического разрушения химической связи?*

*3) Почему для термического разрушения многих химических связей молекулы нужно нагреть до 4000 К и более, тогда как реакции этих молекул могут протекать при комнатной температуре или при температуре, существенно более низкой, чем 4000 К? Примерами таких реакций могут служить взаимодействие радикалов и ионов с молекулами, многие каталитические и практически все фотохимические превращения*.

Последний вопрос выпадал из поля зрения химиков вплоть до начала наших работ в этом направлении.

В ходе наших исследований в отличие от мнения, господствовавшему вплоть до 1980-х гг., взаимодействие молекул протекает не по схеме

$$AB + CD \leftrightarrows AC + BD$$

а по цепному механизму:

$$AB \leftrightarrows A^1 + B^1 \qquad A^1 + CD \leftrightarrows AC + D^1 \qquad D^1 + AB \leftrightarrows DB + A^1$$

где A`, B` и D` – активные частицы (радикалы, ионы и координационно-ненасыщеные соединения).

Именно наличие активных частиц и обуславливает большую реакционную способность, а не высокая кинетическая энергия взаимодействующих молекул, как это следовало из принятых до 1980-х гг. теорий.

Было найдено, что взаимодействие этих активных частиц с молекулами, имеющими насыщенные связи, протекает через три элементарные последовательные стадии:

*ассоциация — электронная изомеризация — диссоциация.*

Чаще всего диссоциация лимитирует общую скорость химического превращения. Предложенный механизм любого химического превращения позволил ответить на приведенные выше вопросы, появившиеся в процессе развития теории кинетики. Активные частицы находятся в термодинамическом равновесии с исходными молекулами. Понижение температуры обуславливает экспоненциальное уменьшение концентрации активных частиц и соответствующее резкое снижение скорости химической реакции. Эта зависимость скорости химической реакции от температуры объясняет, почему не все термодинамически вероятные при комнатной температуре реакции протекают при этой температуре (первый вопрос), и почему скорость реакции между молекулами экспоненциально зависит от температуры (второй вопрос).

Наличие в механизме химического превращения стадии электронной изомеризации позволяет дать ответ на последний вопрос. Скорость электронной изомеризации на несколько порядков выше скорости диссоциации. Именно поэтому кинетические параметры стадии электронной изомеризации, в первую очередь энергия активации, не влияют на энергию активации всего процесса, которая определяет общие энергетические затраты. Таким образом, энергия, необходимая для разрыва первоначальных связей в молекуле, равна энергии активации самой медленной стадии (диссоциации) при взаимодействии активных частиц с насыщенными молекулами. В результате электронной изомеризации первоначальная ковалентная связь в молекуле с энергией разрыва около 400 кДж/моль превращается в ван-дер-ваальсову, на разрыв которой необходимо затратить всего около 20 кДж/моль. Теперь становится понятным, почему для разрушения связи в молекуле в присутствии активных частиц необходима энергия как минимум на порядок меньшая, чем требуемая для термического разрушения той же молекулы.

В рамках предложенной схемы химического превращения становятся понятными силы, управляющие взаимодействием. Более понятным становится и такое явление, как катализ. Катализатор представляет собой вещество, способное продуцировать несравненно большее количество активных частиц, чем исходные молекулы при той же температуре. Кроме того, ускоряющее действие катализатора связано с увеличением концентрации ассоциатов частиц в его присутствии.

$$AB + K \rightarrow ABK$$

$$ABK + CD \rightarrow ABKCD$$

$$ABKCD \rightarrow AC + BD + K$$

Механизм ускоряющего действия катализатора можно объяснить следующим образом. В отсутствие катализатора ассоциатом (промежуточным соединением) является [ABCD], а в его присутствии — [ABKCD]. Если самой медленной стадией является

диссоциация, то суммарная скорость процесса будет пропорциональна концентрации промежуточного соединения (ассоциата). Катализатор связывает реагирующие молекулы AB и CD гораздо более прочными связями (водородные, донорно-акцепторные или ковалентные), чем ван-дер-ваальсовы, возникающие в отсутствие катализатора. Поэтому концентрация промежуточного соединения [ABKCD] больше, чем [ABCD], что и обуславливает увеличение скорости реакции в присутствии катализатора (обычно на несколько порядков). Такой механизм действия катализатора типичен для биологических процессов, в которых катализаторами являются ферменты (энзимы).

Таким образом, можно отметить, что ускоряющее действие положительного катализа может осуществляться по двум механизмам: 1) за счет продуцирования большего количества активных частиц и 2) за счет наведения моста между взаимодействующими молекулами, по которому осуществляется соответствующий переход электронов (подробнее см. разд. 1.7). Такое объяснение того, что собой представляет катализатор и каков механизм его действия, нам представляется более понятным, чем принятое в настоящее время: «Катализаторами называют вещества, принимающие непосредственное участие в реакции, изменяющие ее скорость и после реализации выделяющиеся в практически неизменном виде».

Более глубокое уяснение физической природы химического превращения и химической связи позволяет глубже понять и физическую природу химических свойств различных веществ. Была установлена связь между первыми потенциалами ионизации атомов, из которых образуется данное вещество, и их физическими и химическими свойствами. В рамках разработанной теории элементарных взаимодействий было найдено объяснение основных фактов, полученных при исследовании химической кинетики. К ним относятся: влияние растворителя, правило линейности свободной энергии, правило Гринберга, правило резонанса и некоторые другие.

В результате проделанной работы мы смогли понять электронное строение молекул. Мы установили четыре основных момента в электронной структуре ковалентной связи в молекулах, которые определяют их свойства.

1..Связывающие электроны вращаются по орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов.

Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) зависимость энергии связи от числа связывающих электронов и первых потенциалов ионизации связываемых атомов;

б) зависимость длины связи от первых потенциалов ионизации связываемых атомов;

в) зависимость полярности молекул от первых потенциалов ионизации взаимодействующих атомов;

г) физическую природу отталкивания внешних электронных оболочек взаимодействующих атомов.

2.. Связывающие электроны входят одновременно во внешние электронные оболочки взаимодействующих атомов. Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) насыщаемость ковалентной химической связи;

б) правило Льюиса и исключения из него;

в) физическую природу инертности благородных (инертных) газов;

г) низкое значение энергии связи в молекулах, образованных аномальными элементами.

3. Электроны в молекулах и в молекулярных ассоциатах обмениваются энергией, и, как следствие этого, могут менять свое положение в пространстве. Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) физическую природу выравнивания длин и энергий связи в соединениях, в которых один атом связан с другими атомами связями различных типов;

б) природу явления, описанного в теории резонанса;

в) более низкую температуру, при которой происходит разрушение химических связей в присутствии активных частиц (радикалов, ионов и координационно-ненасыщенных соединений); химические связи, для разрушения которых требуется температура более 4000 К, фактически разрушаются при 400 К.

В свою очередь физическая природа активности радикалов объясняет, как протекает взаимодействие между молекулами с насыщенными связями, а также механизм каталитических и фотохимических превращений.

Таким образом, выяснение электронной структуры молекул (G-теория химической связи), аномального поведения некоторых элементов (см. разд.1.7) и физической природы явления, описанного в правиле резонанса (см. разд.1.8), позволило интерпретировать химические явления, не прибегая к использованию перечисленных выше правил, равно как и периодического закона.

Энергия электронов в молекулах, в отличие от энергии электронов в атомах, изменяется при получении тепловой энергии во время возбуждения вращательной и колебательной степеней свободы. Распад молекулы на атомы связан с поглощением электронами энергии, с увеличением расстояния между атомами и уменьшением эффективного заряда ядер. При межатомном расстоянии более 5 Å энергия связывающих электронов близка к значению электронной энергии в отдельных атомах. В средней точке (межъядерное расстояние в молекуле около 2 Å) электронная энергия имеет среднее значение. Это говорит о том, что в молекуле электроны могут непосредственно поглощать энергию

большими (световыми), а также малыми (тепловыми) квантами, за счет вращательной и колебательной энергии ядер.

Эта особенность электронной структуры объясняет:

а) почему энергия, необходимая для разрыва связи, почти вдвое превышает разность между энергией электронов в отдельных атомах и энергией электронов в молекуле;

б) различие в электронных спектрах атомов и молекул.

Ниже приведены основные положения, которые пользовали авторы, и на которые они хотели бы обратить внимание читателей.

1) Электроны представляют собой материальную частицу.

2) Энергия атомных систем пропорциональна квадрату заряда ядра.

3) Атомные спектры отличаются от молекулярных.

4) Атом имеет слоистую структуру.

5) Электронно-ядерная изомеризация происходит, когда это возможно.

Система уравнений, полученная авторами, показала, что использование таких параметров электронов, как отрицательный заряд определенной величины, масса, кинетическая и потенциальная энергии, оказывается достаточным для полуколичественного описания физической природы химической связи и химического взаимодействия.

Что касается преподавания химии, мы стремились упростить интерпретацию и, следовательно, улучшить воспринимаемость материала. Для понимания физической природы основных химических явлений учащиеся должны обладать соответствующими знаниями по математике (алгебра, геометрия, тригонометрия), физике и химии.

Авторы полагают, что наиболее практически важным для преподавателей химии в предложенной системе объяснений является то, что можно будет избежать опасений, которые могут быть вызваны вопросом:

*Почему вы предлагаете нам квантовомеханические объяснения, несмотря на то, что дискуссия 1990—1992 г.г. привела научный мир к заключению о том, что квантовомеханическая трактовка ложна?* Или: *Почему же вы не используете новую систему объяснений?*

Преподаватели могут применять в своей практике различные варианты объяснений в зависимости от уровня подготовки учащихся. Ниже мы предлагаем несколько схем построения курса химии.

**Первый уровень**

Структура атома: атомное ядро, окруженное электронными оболочками.

Химическая связь: электроны вращаются по орбите, плоскость которой

перпендикулярна оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов.

Химические реакции: распад исходных молекул на соответствующие частицы; связывание образовавшихся частиц с другими молекулами; переход электронов; разделение новых частиц и молекул.

**Второй уровень**

Какие вопросы возникали, и какие ответы на них были получены в процессе развития науки.

Что представляет собой наименьшая частица вещества и что такое элемент? Какие силы связывают наименьшие частицы вещества?

Атомная структура на феноменологическом уровне:

1) Опыты Резерфорда (планетарная модель).

2) Определение потенциалов ионизации атомов, слоистая структура электронных облаков, число электронов в каждом слое, включая наружный, периодическое изменение количества электронов в наружном слое и первого потенциала ионизации.

3) Структура и свойства молекул на феноменологическом уровне. Периодическое изменение первого потенциала ионизации как следствие слоистой структуры атомов.

4) Химические реакции. Объяснение на феноменологическом уровне: разрушение исходных молекул на соответствующие частицы; ассоциация образовавшихся частиц с другими молекулами; переход электронов; разделение частиц. Объяснение на уровне элементарных взаимодействий: ассоциация и диссоциация как процессы конденсации и парообразования; электронная изомеризация (переход электронов).

На более высоком уровне вопросы, связанные с химической связью, могут быть сформулированы следующим образом:

*Существуют ли особые (кроме гравитационных и электрических) силы, связывающие атомы?*

*Что в строении атома на первый взгляд противоречит обычному электростатическому взаимодействию?*

Слоистая структура атомов; одинаковое строение внутренних электронных оболочек всех атомов; периодичность химических и физических свойств элементов в зависимости от их атомной массы; структура молекул; участие только двух электронов в образовании связи; закономерности изменения первого потенциала ионизации и энергии связи; различные типы химических связей; насыщаемость связи.

Эти вопросы объясняются G-теорией химической связи, а также дополнениями к ней (см. разд.1.7, 1.8). Ответы на них должны быть либо на качественном, либо на количественном уровнях, с выводом (или без) соответствующих уравнений.

Подход к решению химических проблем может быть сделан и в традиционной феноменологической манере: объяснение понятия валентности; экспериментальные сведения о различных типах химических связей и их энергии. Затем ставится вопрос о физической природе химической связи: *Существуют ли какие-то специальные силы, связывающие атомы друг с другом?*

Далее следует обсудить природу многих корреляций, обнаруженных экспериментально, таких как *периодический закон, правило Льюиса—Ленгмюра—Сиджвика, правило валентности, теория резонанса, теория отталкивания внешних электронных оболочек*. Рекомендуется подчеркивать логику и математическую зависимость уравнений, которые могут быть решены аналитически. Например, даже наипростейшая (плоская) модель атома приводит нас к слоистой структуре электронных оболочек и ограниченному максимальному числу электронов в наружном слое, что подтверждается экспериментально измерением потенциалов ионизации и энергии сродства к электрону. Эксперименты позволяют установить конкретное число электронов в наружной оболочке атомов и различные типы аномальных элементов.

Затем следует вывести основные математические уравнения, описывающие химическую связь, и сравнить результаты расчета и эксперимента. Следует отметить, что результаты эксперимента и расчета полуколичественно совпадают. Более того, ранее сформулированные правила, законы и теории также укладываются в рамки наших представлений не только для самих явлений, но и для исключений из них. И химическая связь, и химические реакции могут быть объяснены рядом логичных и последовательных шагов в зависимости от степени подготовленности аудитории. Измерение скорости взаимодействия химически активных частиц (радикалов, ионов, координационно-ненасыщеных соединений) с молекулами, исследование природы и механизма цепных реакций, количественное изучение равновесия молекула $\leftrightarrow$ активные частицы показывают, что взаимодействие насыщенных молекул протекает, как правило, через образование активных частиц по схеме

$$AB \rightarrow A^{`} + B^{`}; \quad A^{`} + CD \rightarrow AC + D^{`}; \quad D^{`} + AB \rightarrow DB + A^{`} \text{ и т.д.}$$

где $A^{`}$, $B^{`}$, $D^{`}$ – активные частицы

а не так, как это изображалось ранее:

$$AB + CD \rightarrow AC + DB$$

Это объясняется тем, что скорость реакции по первой схеме намного выше, чем по второй. Например, это можно отметить для радикальных и ионных реакций, скорости которых хорошо известны (некоторые из них приведены в основном тексте). Активность химических частиц также хорошо объясняется на феноменологическом уровне с

использованием электронно-ядерной изомеризации.

Можно объяснить химические реакции еще и следующим образом: в пределах исторического анализа или в рамках теории элементарных взаимодействий с иллюстрацией простых, комплексных или каталитических взаимодействий различного типа (ионные, радикальные и т.п.) и указанием основных факторов, влияющих на скорость (правило Семенова–Поляни–Гринберга, корреляции Тафта, правило компенсации и т.п.) или на направление реакций (теория резонанса, миграция связи в ароматических соединениях и т.п.).

При объяснении химической связи необходимо подчеркнуть, что при оценке всех положительных вкладов в энергию связи (сродство атомов к электрону, притяжение электронов одного атома ядром другого, которое увеличивается при сближении атомов) расчетная энергия получается значительно меньше, чем найденная экспериментально. Экспериментальные и расчетные данные совпадают только тогда, когда учитывается выигрыш в энергии, получаемый за счет концентрации положительного заряда, т.е. основной выигрыш в энергии наблюдается за счет взаимного сближения идентично заряженных ядер. Как правило, такие парадоксальные объяснения представляют наибольший интерес и поэтому более легко запоминаются.

При объяснении закономерностей протекания химических реакций можно придерживаться следующей схемы. Ранее считали, что реакции протекают в основном молекулярно. Такой механизм доказывался тем, что многие реакции имеют первый порядок по обоим реагентам. Но это предположение находится в противоречии с энергетикой превращения, а соответственно, и со скоростью реакции. Затем были открыты радикальные и цепные превращения.

Было обнаружено, что скорость взаимодействия радикалов с молекулами высока. В свое время радикальные и цепные реакции рассматривали как исключение из общего правила. Долгие годы термин «цепные реакции» использовали только для радикальных превращений. Цепные реакции координационно-ненасыщенных соединений были открыты в 1980-х гг. До этого цепные схемы ионных превращений описывали без использования термина «цепные реакции». Научный мир искренне считал, что все эти реакции (радикальные, ионные и реакции координационно-ненасыщенных соединений) представляли собой исключения из обычных молекулярных взаимодействий. Однако в действительности исключение составляют именно молекулярные реакции.

В ходе теоретических и экспериментальных исследований было установлено, что одним из главных параметров, влияющих на ход превращений, является концентрация радикалов, которая оказалась много выше, чем это следовало из условия равновесия. В дальнейшем это

послужило основным показателем цепного превращения. Так, если ионные реакции, например, в жидкой фазе, не имеют этого признака, их не относили к классу цепных реакций.

Однако если считать, что такие факторы, как высокая скорость реакции, низкая энергия активации, низкий расход энергии на превращение и образование новых активных частиц, являются атрибутом цепных превращений, то ионные реакции полностью подпадают под это определение. Цепной процесс химического превращения действительно отвечает на такой вопрос: *Как протекает межмолекулярное взаимодействие при температуре около 400. К (~130°С), если для разрыва связи во взаимодействующих молекулах требуется температура около 4000. К (более чем 3500°С)?*

Следующий вопрос касается активности этих активных частиц, которую можно объяснить с учетом явления электронной изомеризации. И, наконец, молекулярные реакции (их скорость и энергетические параметры), которые вовсе не являются исключением, и также могут быть объяснены с помощью электронно-ядерной изомеризации.

Первое дополнение содержит конкретные примеры: краткое феноменологическое описание строения атома, химической связи, химических реакций для школьников старших классов.

## *4.3. Краткое феноменологическое объяснение строения атома, химической связи, химических реакций и катализа*

### *4.3.1. Строение атома*

В 1808 г. английский ученый Д. Дальтон предложил свою знаменитую атомистическую теорию строения материи, объяснив основные химические явления на основе ранее сформулированных законов *постоянства превращаемых масс и постоянства состава.* Дальтон предположил, что каждое вещество состоит из частиц, которые не изменяются (не делятся) в процессе химических экспериментов; он назвал эти частицы *химическими атомами.* Согласно взглядам Дальтона, *атом представляет собой мельчайшую частицу элемента, вступающего в химическое взаимодействие.*

На основании экспериментов по бомбардировке α-частицами золотой фольги Э. Резерфорд сформулировал планетарную модель атома. В соответствии с этой моделью атом устроен по аналогии с солнечной системой: в центре атома находится положительно заряженное ядро, вокруг которого по определенным орбитам вращаются отрицательно заряженные электроны. Атом является электронейтральным, поскольку суммарный положительный заряд ядра равен суммарному отрицательному заряду всех электронов.

Изучение потенциалов ионизации различных атомов (энергии, необходимой для отрыва электронов от атомов) показало, что электроны в атомах располагаются слоями. В ближайшем к ядру первом слое находятся не более двух электронов (один у водорода и два у всех остальных элементов). В дальнейшем было установлено, что в каждом последующем внутреннем слое может находиться по восемь электронов. Экспериментально было найдено, что число электронов в наружном энергетическом слое атомов изменяется периодически при увеличении заряда их ядер. Для элементов с общим числом электронов не более 20 (т.е. для первых 20 элементов Периодической таблицы) максимальное число электронов в наружной оболочке не может быть больше восьми. Таким образом, для этих элементов число электронов во внешнем слое с последовательным увеличением заряда ядра периодически изменяется от 1 до 8 (см. рис. 25).

Послойная структура электронных облаков, окружающих ядра, и периодическое изменение числа электронов в наружном электронном слое объясняются тем фактом, что в процессе последовательного увеличения числа электронов при полном заполнении слоя межэлектронные силы отталкивания начинают превалировать над силами их притяжения ядром, и для присоединения следующих электронов к наружному слою необходима затрата дополнительной энергии. Именно поэтому при увеличении заряда ядра следующий электрон начинает застраивать новую наружную электронную оболочку.

При изучении свойств атомов было обнаружено, что обычно при присоединении электронов к атомам выделяется энергия. Эту энергию назвали *сродством атомов к электрону*. Было показано, что первые потенциалы ионизации элементов и значения сродства атомов к электрону, также изменяются периодически.

Первый потенциал ионизации (ППИ) водородоподобных атомов позволил определить энергию атомов с использованием теоремы вириала, по которой электронная энергия атомных и молекулярных систем равна половине их потенциальной энергии (алгебраической сумме энергий притяжения и отталкивания между зарядами):

$$E_{\text{кин}} = 1/2\, E_{\text{пот}}$$

где $E_{\text{кин}}$ и $E_{\text{пот}}$ – кинетическая и потенциальная энергия.

Теорема вириала (см. разд. 1.2.1) для простейшей атомной системы – водородоподобного атома (вокруг положительно заряженного ядра вращается один электрон) – записывается в следующем виде:

$$mv^2/2 = Ze/2r$$

где $m$ – масса электрона; $v$ – скорость его вращения по орбите; $Z$ – заряд ядра; $e$ – заряд электрона; $r$ – радиус электронной орбиты.

При определении потенциалов ионизации было установлено, что энергия электронов представляет собой алгебраическую сумму кинетической и потенциальной энергий. Поскольку кинетическая энергия электрона равна половине его потенциальной энергии, а энергия ионизации атома – его кинетической энергии, т.е. половине его потенциальной энергии.

$$P_1 = mv^2/2 \text{ и } P_1 = Ze/2r$$

Из независимых экспериментов были определены значения *m, Z* и *e.* На основе данных о потенциале ионизации оказалось возможным найти радиус атома водорода, который оказался равным 0,529 Å. Радиус атомной системы, у которой заряд ядра в два раза больше заряда ядра водорода, оказался в два раза меньше. Энергия этих атомов по данным определения потенциалов ионизации соответственно равна 13529 и 54 эВ.

Поскольку теорема вириала базируется только на электрических и механических силах взаимодействия, то совпадение наблюдаемой энергии с расчетной в таких системах, как водородоподобные атомы, свидетельствует о том, что в этих системах действуют только хорошо известные механические и электрические силы. Сравнение энергий, радиусов и зарядов ядер водородоподобных атомов показывает, что с увеличением заряда ядра в этих системах происходит пропорциональное ему уменьшение радиуса электронной орбиты. Так как потенциальная энергия системы находится по уравнению $E_{\text{пот}} = Ze/r$, потенциальная энергия системы увеличивается, согласно изложенному выше, пропорционально квадрату заряда ядра. Поскольку энергия атома равна половине абсолютного значения его потенциальной энергии, то она соответственно тоже пропорциональна квадрату заряда ядра.

Таким образом, атом представляет собой систему, в которой отрицательно заряженные электроны вращаются вокруг положительно заряженного ядра. Электроны остаются на орбитах благодаря одновременному действию электростатических сил притяжения и центробежной силы, стремящейся оторвать электрон. Из-за наличия сил межэлектронного отталкивания электроны в атомах распределяются по соответствующим энергетическим уровням или слоям.

Экспериментальные данные показывают, что число электронов в каждом внутреннем слое для всех атомов одинаково (два в первом и по восемь во всех последующих), тогда как в наружной оболочке оно меняется периодически. Энергия атома равна сумме потенциалов ионизации его электронов. Энергия электрона в атоме водорода пропорциональна квадрату заряда ядра.

### *4.3.2. Строение молекул*

Экспериментально доказано, что атомы в молекуле связаны друг с другом, поскольку

для разрушения связи нужно затратить энергию. Например, для разрыва связи в молекуле водорода ($H_2$) с образованием двух атомов, необходима температура почти 3000 К или 400 кДж/моль. А при такой температуре энергия ядер атомарного водорода оказывается равной 20 кДж/моль. Если считать, что атом не содержит других частиц, то следует предположить, что энергия, сообщенная для диссоциации молекулы на атомы, в действительности в основном расходуется на изменение энергии электронов.

Выигрыш в энергии при образовании химической связи объясняется следующим образом: при образовании молекулы электроны начинают двигаться в поле объединенного положительного заряда связываемых ядер. Энергия электронов пропорциональна квадрату заряда ядра, а межъядерная энергия отталкивания пропорциональна заряду ядер в первой степени. Именно поэтому энергия системы уменьшается по мере сближения атомов на определенное расстояние.

Когда молекула образуется из атомов, кинетическая и потенциальная энергия электронов увеличивается. Выигрыш в энергии обусловлен тем, что увеличение потенциальной энергии в два раза больше, чем увеличение кинетической энергии электронов.

В двухатомных молекулах положительно заряженные ядра объединяются связывающими электронами, которые вращаются в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Все основные параметры такой системы могут быть рассчитаны (см. разд. 1.4).

В результате этих расчетов было найдено следующее.

1) Когда атомы имеют одинаковые первые потенциалы ионизации, электронная пара расположена симметрично относительно ядер связываемых атомов. В случае разных значений первых потенциалов ионизации плоскость вращения связывающих электронов смещается в сторону атома с большим первым потенциалом ионизации, и в молекуле возникает дипольный момент, т.е. она становится полярной.

2) В образовании связи принимают участие два электрона (не один и не три), что обуславливает наибольший выигрыш в энергии.

3) Оба связывающих электрона входят в наружную электронную оболочку взаимодействующих атомов. В результате образования химической связи число электронов в наружном слое связываемых атомов увеличивается на единицу.

В процессе формирования ковалентной химической связи образуется связывающая пара электронов, составленная из наружных электронов взаимодействующих атомов, по одному от каждого из них. Число ковалентных связей, которые один атом может образовывать при взаимодействии с другими атомами, ограничено числом электронов, которое данный атом может принять в свою наружную оболочку с соответствующим

выигрышем в энергии. Это ограничение числа электронов связано с наличием сил межэлектронного отталкивания, которые и регулируют максимальное число электронов, «впускаемых» данным атомом в свою наружную электронную оболочку. Оно не может превышать числа наружных электронов соответствующего инертного газа. Благородные (инертные) газы не могут принимать в свою наружную оболочку дополнительные электроны (энергия сродства к электрону всех этих газов меньше нуля) и, таким образом, не могут образовывать ковалентные связи.

Следовательно, число ковалентных связей, которые данный атом может образовывать (валентность), определяется числом электронов в его наружной оболочке (один электрон принимает участие в образовании одной связи) и максимальным числом электронов, которое данный атом может иметь во внешнем слое (при образовании одной связи число таких электронов увеличивается на единицу).

Кроме ковалентной связи существуют донорно-акцепторная и ван-дер-ваальсова связи. Образование донорно-акцепторной связи происходит за счет электронов одного из связываемых атомов. Эта связь образуется между молекулами, атомы одной из которых имеют наружный слой, недостроенный до конфигурации соответствующего инертного газа (акцептор), тогда как атомы другой содержат в своей наружной оболочке неподеленную электронную пару. Подобного рода связями образованы все координационные (комплексные) соединения. Энергия донорно-акцепторной связи примерно в два раза меньше ковалентной.

Образование ван-дер-ваальсовых связей возможно между атомами, наружные электронные оболочки которых застроены до конфигурации инертного газа. Примерами таких связей являются связи между атомами инертных газов или межмолекулярные связи, например, для молекул углеводородов. Энергия этих связей примерно на порядок меньше энергии ковалентной связи.

### *4.3.3. Химические реакции и катализ*

В ходе химического превращения разрушаются одни (старые) связи и образуются новые. Миллионы химических превращений одновременно протекают в живых организмах при температуре 20–35°С. Как уже отмечалось, для разрушения химической связи требуется энергия в среднем около 300 кДж/моль (что соответствует температуре ~ 3000 К). В связи с этим неизбежно возникает следующий вопрос. *Как же возможно протекание многих реакций при комнатной температуре, если для разрушения химической связи вещество нужно нагреть более чем до 2500°С?*

Прежде чем начать обсуждать реакции, происходящие в живых организмах,

рассмотрим самое простое взаимодействие, которое может быть легко воспроизведено в любой лаборатории. Одним из наиболее хорошо известных и подробно описанных является следующий эксперимент. Готовят смесь из двух газов – водорода и кислорода, реакция между которыми не может начаться самопроизвольно, и пропускают через нее электрический разряд или вносят горящую лучинку. Раздается звук небольшого взрыва из-за моментального взаимодействия кислорода и водорода по реакции:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

В ходе этой реакции связи в молекулах кислорода и водорода разорвались, и образовалась новая связь между атомами водорода и кислорода. Напомним еще раз, что для разрыва этих связей молекулы должны быть нагреты до температур выше 2500°С. Конечно, можно предположить, что электрический разряд мгновенно нагрел смесь газов до требуемой температуры. Но если пропускать тот же разряд через каждый из газов отдельно, то можно увидеть, что температура газов при этом практически не меняется.

В двигатель автомобиля подается воздух (кислород) и бензин (смесь углеводородов), но без электрического разряда работа двигателя не начинается. При работе двигателя протекает реакция:

$$C_8H_{18} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Легко можно наблюдать и такую реакцию, как взаимодействие растворов, например, хлорида бария ($BaCl_2$) и сульфата натрия ($Na_2SO_4$). В результате этого взаимодействия образуется белый осадок сульфата бария:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow \downarrow Ba\,SO_4 + 2\,NaCl$$

В ходе этой реакции происходит разрыв связей между барием и хлором и натрием и серой, хотя известно, что для этого эти вещества нужно нагреть до температуры свыше 5000°С.

Интересно отметить, что если высушить эти соли ($BaC1_2$ и $Na_2SO_4$) при температуре выше 200°С и затем смешать, реакция между ними происходить не будет.

Другим примером такого же явления служит реакция взаимодействия газообразных хлора и водорода. Если смешать эти газы в темноте, то реакция между ними не происходит. Однако при кратковременном облучении светом моментально произойдет следующая реакция:

$$C1_2 + H_2 \rightarrow 2HC1$$

Какие же заключения могут быть сделаны на основе приведенных выше примеров? Реакции между молекулами, для разрыва в которых нужно затратить около 300 кДж/моль (нагреть более чем до 2500°С), не могут протекать при комнатной температуре. Для осуществления таких взаимодействий необходимо их энергетически стимулировать

(электрический разряд или пламя) или внести третий компонент (воду).

Для того чтобы понять роль такого моментального воздействия на систему, начали изучать состав газов после соответствующих воздействий на реакционные смеси. Было обнаружено, например, что в смеси водорода и кислорода содержатся небольшие количества отдельных атомов водорода и кислорода, тогда как исходные газы таких атомов не содержат. Концентрация отдельных атомов ничтожно мала (меньше 0,01%) по сравнению с количеством молекул в смеси. Поэтому нельзя предположить, что мгновенное действие искры или светового луча приводит к разрыву связей в большинстве молекул, распаду их на атомы, которые затем вступают в реакцию с образованием новых молекул. В то же время надо было понять, как присутствие особых частиц (отдельных атомов) в ничтожной концентрации приводит к взрывному взаимодействию всей массы молекул, до того бывших абсолютно инертными. В процессе выполнения и совершенствования лабораторных экспериментов были изучены взаимодействия отдельных атомов с молекулами и установлено, что радикал хлора взаимодействует с молекулой водорода при комнатной температуре

$$Cl^{\bullet} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\bullet}$$

а затем, образовавшийся радикал водорода взаимодействует с молекулой хлора, что приводит к появлению нового радикала хлора:

$$H^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\bullet}$$

Процесс повторяется, протекая по так называемому цепному механизму. Полученные результаты позволяют понять, каким образом происходят подобные реакции. Рассмотрим реакцию взаимодействия хлора и водорода. Когда газовая смесь ($Cl_2$ + $H_2$) облучается пучком света, под действием световой энергии (hv) очень небольшая часть молекул хлора диссоциирует на атомы:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet}$$

Приведенная схема объясняет также, почему присутствие небольшого количества свободных радикалов приводит к превращению многих молекул. Каждый атом участвует в большом числе превращений. Эта схема показывает, как в действительности протекают реакции между молекулами, и какова роль краткого энергетического воздействия на реакционную смесь. Однако она не отвечает на главный вопрос, возникающий при исследовании химических реакций. И, действительно, было найдено, что взаимодействие между молекулами возможно через цепной механизм, где носителями цепи являются радикалы или ионы. Механизм приведенной выше реакции слагается из следующих стадий.

Зарождение цепи:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\cdot}$$

Развитие цепи:

$$Cl^{\cdot} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\cdot}$$

Сначала в этом взаимодействии все логично. Молекула хлора под действием порции световой энергии (сильное направленное энергетическое воздействие) распадается на атомы. Однако следующий этап – взаимодействие атома хлора с молекулой водорода – протекает при комнатной температуре без дополнительного воздействия на систему.

Рассмотрение этой схемы химического взаимодействия позволяет изменить ранее сформулированный основной вопрос следующим образом.

Почему для разрыва связи в молекуле $Cl_2$ требуется затратить более 100 кДж/моль (энергия кванта света), в то время как разрыв этой связи в присутствии атомарного водорода протекает без воздействия света при комнатной температуре?

Интересно отметить, что ответ на этот вопрос сначала был получен теоретически, а уж потом это теоретическое предположение получило экспериментальное подтверждение. Следует отметить, что теория строилась на весьма ограниченных экспериментальных данных, которые в изобилии появились после создания теории. Итак, каков же ответ на сформулированный выше вопрос?

Авторы предлагаемой теории предположили, что реакция в присутствии активных частиц (радикалов, ионов, кординационно-ненасыщенных соединений) протекает не в одну, а в три стадии: 1) ассоциация, 2) электронная изомеризация, 3) диссоциация.

Например, в случае взаимодействия радикала хлора с молекулой водорода механизм этого превращения может быть описан следующим образом:

$$1)\ Cl^{\cdot} + H{:}H \rightarrow Cl\ldots H{:}H$$

$$2)\ Cl\ldots H{:}H \leftrightarrows Cl{:}H\ldots H$$

$$3)\ Cl{:}H\ldots H \rightarrow H{:}Cl + H^{\cdot}$$

Здесь и далее двумя точками (электронная пара) обозначены ковалентные связи (по одному электрону наружного слоя от каждого атома), а тремя точками — ван-дер-ваальсовы связи.

Каждая из трех стадий (маршрутов) реакции была исследована экспериментально.

Было установлено, что все три маршрута происходят при комнатной температуре, и что скорость третьего этапа близка к суммарной скорости взаимодействия атома хлора и водорода. Далее было найдено, что стадии 1 и 2 протекают со скоростью, по крайней мере, на два порядка большей, чем стадия 3. Таким образом, было установлено, что скорость всего процесса определяется третьей стадией, которая является *скорость-определяющей,* или *лимитирующей стадией.*

Попробуем, как можно более просто объяснить, что такое скорость-определяющая стадия. Допустим, что некто должен попасть из пункта А в пункт В, двигаясь полпути на машине, а полпути пешком, за возможно более короткий промежуток времени. У него есть две возможности: 1) ехать полпути на машине со скоростью 30 км/ч, а полпути идти пешком со скоростью 3 км/ч; или 2) ехать полпути со скоростью 90 км/ч, а полпути идти со скоростью 1,5 км/ч. Какая из этих двух возможностей скорее приведет нашего путешественника в пункт В?

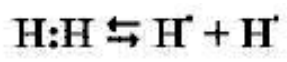
Потратим некоторое время на решение этой задачи, а затем посмотрим, что изменится, если скорость пешего движения останется той же, а машина будет двигаться со скоростью 120 и 150 км/ч. Анализируя эти задачи, можно сделать вывод, что суммарное время пути будет определяться не скоростью машины, а скоростью пешехода.

Аналогично этому скорость многостадийного процесса, в котором стадии последовательны (что чаще всего и бывает), определяется или лимитируется самой медленной стадией. В приведенном примере лимитирующей является третья стадия:

$$Cl^{\bullet} + H{:}H \rightarrow HCl + H^{\bullet}$$

На этой стадии разрываются ван-дер-ваальсовы связи, энергия которых равна ~20 кДж/моль.

В случае термической диссоциации молекулярного водорода, реакция протекает в одну стадию по схеме:



В этом случае определяющей стадией будет разрыв ковалентной связи, энергия которой равна или больше 200 кДж/моль (для водорода 430 кДж/моль). Более чем десятикратное различие в энергиях связи определяющих стадий объясняет, почему в присутствии радикалов реакция разрыва связи в молекулах протекает при комнатной температуре, тогда как в их отсутствие реакционную смесь нужно нагреть более чем до 3000 К.

Согласно цепному механизму взаимодействия атома хлора и водорода ван-дер-ваальсова связь между атомами водорода образуется вследствие электронной изомеризации. В результате такой изомеризации (переход одного электрона) прочная ковалентная связь

(H: H) превращается в гораздо более слабую ван-дер-ваальсову.

Ионы взаимодействуют с насыщенными молекулами так же, как радикалы. Так, например, экспериментально было найдено, что катион калия взаимодействует с хлоридом натрия по следующей схеме:

$$K^+ + Cl{:}Na \rightarrow K^+ \ldots Cl{:}Na \leftrightarrows K{:}Cl \ldots Na^+ \rightarrow K{:}Cl + Na^+$$

В этом случае, как видно из этого механизма, два электрона переходят от связи Na:Cl к связи K:Cl. Если же насыщенная молекула атакуется анионом, протекает следующая реакция, например:

$$F{:}^- + Cl_2 \rightarrow F{:}^- \ldots Cl{:}Cl \leftrightarrows F{:}Cl \ldots Cl \rightarrow F{:}Cl + Cl{:}^-$$

При этом в ходе электронной изомеризации два электрона иона фтора замещают два электрона хлора.

Таким образом, наличие стадии электронной изомеризации в механизме химических взаимодействий объясняет, почему и как химические связи разрушаются при комнатной температуре в ходе химического превращения. Тем не менее, некоторые вопросы все же остаются.

*Почему насыщенные молекулы не взаимодействуют между собой? Почему радикалы и ионы представляют собой активные частицы? И действительно, почему хлор и водород не могут взаимодействовать по такой схеме:*

$$Cl{:}Cl + H{:}H \rightarrow \begin{matrix} Cl{:}Cl \\ \vdots\ \vdots \\ H{:}H \end{matrix} \leftrightarrows \begin{matrix} Cl\ Cl \\ \cdot\cdot\ \cdot\cdot \\ H \ldots H \end{matrix} \rightarrow 2H{:}Cl$$

Так, мы возвращаемся к вопросу, поставленному в начале этого раздела, но теперь ответ на него может быть дан на более высоком уровне. Согласно следующей схеме реакции

$$Cl + H{:}H \overset{1}{\leftrightarrows} Cl \ldots H{:}H \overset{2}{\leftrightarrows} Cl{:}H \ldots H \overset{3}{\rightarrow} Cl{:}H + H$$

суммарная скорость превращения определяется скоростью третьей стадии, которая прямо пропорциональна концентрации изомеризованного ассоциата (C1:H...H) и экспоненциально зависит от энергии ван-дер-ваальсовой связи (H...H) в этом ассоциате. Концентрация изомеризованного ассоциата зависит от концентрации неизомеризованного комплекса (C1...H:H) и скорости стадии изомеризации. Чем больше концентрация

неизомеризованного ассоциата и скорость процесса изомеризации, тем больше концентрация изомеризованного ассоциата и общая скорость всего превращения. Концентрация неизомеризованного ассоциата зависит от концентрации исходных веществ ($Cl_2$ и $H_2$) и энергии связи между хлором и водородом в промежуточном соединении C1...H:H.

Для ответа на вопрос, почему насыщенные молекулы не реагируют друг с другом по механизму: ассоциация — электронная изомеризация — диссоциация сравним этот механизм с механизмом реакции насыщенных молекул с радикалами.

Механизм молекулярного взаимодействия газообразных хлора и водорода был приведен выше. Сравним скорости каждой из трех стадий в молекулярном и радикальном механизмах превращения. Начнем, естественно, с первого маршрута. Существование четырехчленного пространственного комплекса, как результата стадии ассоциации (1), является не только редким явлением по сравнению с существованием трехчленного комплекса при взаимодействии радикала с насыщенной молекулой, но и просто едва ли возможным. Основное препятствие к его образованию связано в первую очередь со значительными силами отталкивания двух электронных орбит в молекулах хлора и водорода, на которых находятся связывающие электроны. Гораздо большей возможностью к образованию обладает линейный комплекс типа H:H...C1:C1. Из этого комплекса в результате электронной изомеризации

$$H{:}H...Cl{:}Cl \leftrightarrows H^{\cdot}...H{:}Cl...Cl^{\cdot}$$

образуются две ван-дер-ваальсовы и одна ковалентная связи. Концентрация этого изомеризованного ассоциата должна быть много меньше, чем исходного неизомеризованного. Этот исходный ассоциат имеет две ковалентные связи и одну ван-дер-ваальсову, тогда как изомеризованный, как уже отмечалось, — одну ковалентную и две ван-дер-ваальсовы, т.е. электронная энергия в этом ассоциате намного выше, чем в первоначальном, более чем на 100 кДж/моль.

Концентрация неизомеризованного ассоциата определяется прочностью связи между молекулами. Чем прочнее связь в соединении, тем, при прочих равных условиях, выше его концентрация. Известно, что энергия ван-дер-ваальсовой связи между насыщенными молекулами составляет около 5 кДж/моль, тогда как энергия связи радикал—насыщенная молекула – более 20 кДж/моль.

Было установлено, что скорость электронной изомеризации зависит от расстояния между атомами и числа электронов, переходящих от одной частицы к другой в процессе электронной изомеризации. Так, реакция изомеризации

$$Cl^{\bullet}...H{:}H \rightarrow H{:}Cl...H^{\bullet}$$

при которой один электрон переходит на расстояние примерно 1,5 Å, происходит за ~ $10^{-13}$ с.

На передачу двух электронов при реакции изомеризации

$$K^+...Cl{:}Na \rightarrow K{:}Cl...Na^+$$

требуется ~$10^{-12}$ с, как и на реакцию

$$F{:}\ldots Cl{:}Cl \rightarrow F{:}Cl\ldots Cl{:}$$

Скорость изомеризации становится меньше, чем скорость реакций ассоциации, т.е. происходит в течение более $10^{-11}$ с. Это означает, что скорость изомеризации при взаимодействии насыщенных молекул как минимум на два порядка меньше, чем в случае радикально-молекулярного механизма.

И, наконец, что очень важно, в процессе разрушения ван-дер-ваальсовых связей в изомеризованном ассоциате

$$H^{\bullet}...H{:}Cl...Cl^{\bullet} \rightarrow H^{\bullet}...H{:}C1 + Cl^{\bullet}$$

образуется радикал ($Cl^{\bullet}$), который далее вступает в реакцию с насыщенной молекулой (в нашем примере с $H_2$) по цепному механизму, описанному выше. Образование радикалов при взаимодействии водорода и хлора происходит не в результате реакции молекул хлора и водорода, а путем более быстрого взаимодействия:

$$C1{:}\ C1 + C1{:}\ C1 \rightarrow\ C1{:}\ C1...C1{:}\ C1 \rightarrow Cl^{\bullet}...C1{:}\ C1...Cl^{\bullet} \rightarrow 2Cl^{\bullet} + C1_2$$

В результате такого взаимодействия конечный продукт не образуется. Именно такой маршрут является более вероятным, так как энергия связи в молекуле хлора гораздо меньше, чем в молекуле водорода.

Исследования взаимодействия $Cl_2$ и $H_2$ при высоких температурах показали, что концентрация конечного продукта (т.е. HC1), образующегося в результате непосредственного взаимодействия хлора и водорода, не превышает 0,001%. При образовании примерно 0,05% радикалов хлора реакция далее осуществляется по цепному механизму. Насыщенные молекулы начинают реагировать между собой, и это взаимодействие протекает по тому же механизму: *ассоциация — электронная изомеризация — диссоциация.*

Однако скорость этого превращения значительно меньше, чем при участии активных частиц (в первую очередь, радикалов и ионов). Обусловлено это значительно меньшим выигрышем в энергии при образовании первоначального ассоциата насыщенная молекула—насыщенная молекула по сравнению с ассоциатом радикал—насыщенная молекула, большими потерями энергии в процессе электронной изомеризации в начальном ассоциате, меньшей скоростью электронной изомеризации.

Более высокая активность радикалов и ионов (по сравнению с насыщенными молекулами) обусловлена большей энергией связи в ассоциате радикал—насыщенная

молекула, большей скоростью электронной изомеризации и большим выигрышем в энергии в процессе реакции изомеризации (в результате которой количество ковалентных и ван-дер-ваальсовых связей остается неизменным). Взаимодействие между насыщенными молекулами протекает по цепному механизму, при котором роль активных частиц также выполняют радикалы или ионы. Практически реакции между насыщенными молекулами при нормальных условиях (20°С) не протекают. Скорость реакции между насыщенными молекулами резко возрастает, когда в системе появляются активные частицы (радикалы, ионы и т.п.). Необходимая концентрация этих частиц в системе может создаваться термическим путем (т.е. нагреванием системы), радиационным или другим облучением, электрическим разрядом.

Другим путем создания нужной концентрации активных частиц в системе служит введение в нее свободных радикалов, ионов, веществ, которые способствуют диссоциации исходных веществ на атомы (радикалы), или веществ, которые диссоциируют на ионы или радикалы легче, чем исходные реагенты. Примером реакций, ускоряющихся в результате диссоциации исходных веществ с образованием активных частиц, могут служить реакции, происходящие в водных растворах, где исходные вещества (например, соли) под действием молекул воды диссоциируют на ионы. И в этом случае, как и во всех остальных, механизм взаимодействия остается одним и тем же, т.е. реакции протекают по радикальному или ионному пути.

Другим общим методом ускорения реакции является введение в систему веществ, в присутствии которых исходные вещества могут непосредственно взаимодействовать друг с другом. Как отмечалось выше, существенно более низкая скорость реакции между насыщенными молекулами объясняется в первую очередь низкой концентрацией образующегося неизомеризованного ассоциата и низкой концентрацией изомеризованного ассоциата. Это связано с малой энергией связи между молекулами ассоциата и меньшей скоростью электронной изомеризации. Поэтому, вводя в систему вещества, которые с исходными молекулами могут образовывать более прочные связи, формируя соответствующие ассоциаты, можно существенно ускорить взаимодействие насыщенных молекул друг с другом.

Непосредственное взаимодействие насыщенных молекул (AB и CD) в присутствии катализатора (К) может быть описано следующей схемой:

$$AB + K \xrightarrow{1} ABK$$

$$ABK + CD \xrightarrow{2} ABKCD$$

$$ABKCD \xrightarrow{3} ACKBD \xrightarrow{4} AC + BD + K$$

В результате такой реакции образуются продукты взаимодействия и исходный катализатор, т.е. катализатор не расходуется в этой реакции. Связи в комплексах AB–K и AB–K–CD, образующихся в присутствии катализатора, должны быть более прочными, чем ван-дер-ваальсова связь в комплексе AB–CD. Однако лимитирующей в этом превращении является стадия 4, в ходе которой разрушаются связи насыщенных молекул с катализатором. Поэтому для ускорения реакции в присутствии катализатора важно, чтобы связь катализатор—насыщенная молекула не была слишком прочной.

Ранее были описаны три типа химической связи: ван-дер-ваальсова, донорно-акцепторная и ковалентная (гомо- и гетероатомная). Катализатор должен образовывать с насыщенной молекулой связь, энергия которой выше, чем у ван-дер-ваальсовой, но ниже, чем у ковалентной связи. Поэтому можно предположить, что если катализатор ускоряет молекулярные реакции, то он образует с насыщенными молекулами донорно-акцепторные связи.

Образование донорно-акцепторных связей возможно между насыщенными молекулами, содержащими атомы с несвязывающей электронной парой, и с молекулами, у которых неполностью застроена наружная электронная оболочка. Такого рода оболочки содержат поверхностные атомы твердых веществ и координационно-ненасыщенные соединения (коненсы). Вещества такого типа, ускоряющие (катализирующие) молекулярные взаимодействия, широко применяются в промышленности: синтез аммиака ($NH_3$) из водорода и азота, синтез азотной кислоты ($HNO_3$) из аммиака, каталитическое окисление $SO_2$ в $SO_3$ под действием кислорода воздуха при получении серной кислоты ($H_2SO_4$), синтез метанола ($CH_3OH$) из CO и $H_2$, получение бутадиена ($CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$) из этилена ($CH_2{=}CH_2$) в процессе получения синтетического каучука и многие другие. Координационно-ненасыщенными являются атомы в ферментах (энзимах), ускоряющих практически все биохимические процессы.

Если сравнивать оба метода ускорения химических превращений, т.е. первый, при котором ускорение создается расходованием активных частиц (ионов, радикалов), вводимых в систему или образующихся в ней, со вторым, когда ускорение происходит в результате непосредственного молекулярного взаимодействия, то предпочтение нужно отдать второму из-за его высокой селективности. В результате такого взаимодействия в конце процесса

образуются преимущественно индивидуальные продукты реакции. Гомогенный катализ с участием координационно-ненасыщенных соединений представляет собой смешанный тип катализа. Ускорение в этом случае создается в результате увеличения концентрации координационно-ненасыщенных соединений (т.е. активных частиц, расходуемых в ходе превращения). Реакция протекает по цепному механизму, но в процессе реакции исходные вещества не распадаются и в ассоциатах они не образуют ван-дер-ваальсовы связи (характерные для первого способа ускорения химических реакций). При таком катализе образуются донорно-акцепторные связи.

### *4.4. Оценка точности расчета энергии связи молекулярного водорода*

Такая оценка может быть выполнена только в случае молекулярного водорода. Для этих целей необходимо сопоставить теоретическую электронную энергию (энтальпию) молекулы водорода, рассчитанную по уравнению (39), с экспериментальной. Поскольку при образовании связи энергия выделяется, то молекула будет обладать меньшим запасом энергии, чем суммарная энергия образующихся атомов. Энергия молекулы равна разности энергии атомов и энергии связи. Электронная энергия молекулярного водорода, рассчитанная по уравнению (39), равна 2745 кДж/моль. На основании данных расчета и эксперимента можно оценить энтропийный и энтальпийный вклады в энергию связи. Согласно данным, приведенным в табл. 4, энтропийный вклад не может быть меньше энтальпийного (нижний предел) и не может быть больше, чем 1,6 от составляющей энергии молекулы водорода, которая диссоциирует на атомы при температуре ~4000 К. Экспериментально найденное значение энтальпии равно 2808–2858 кДж/моль. Расхождение между расчетным и экспериментальным значением энтальпии водорода составляет 2,2–3,9%. Полученные данные позволяют сделать следующие заключения.

1) Совпадение результатов расчета и эксперимента при определении энергии молекулярного водорода свидетельствует об адекватности предложенной модели реальной структуре молекулы водорода.

2) На долю электростатического внутримолекулярного взаимодействия приходится более 96% от общего значения энергии системы, т.е. оно является определяющим.

3) На долю всех остальных внутримолекулярных сил взаимодействия приходится 4%.

Имеющиеся данные (теоретические и экспериментальные) позволяют оценить природу этих сил. В этом плане рассмотрим внимательно экспериментальные данные. Расчет энергии водородоподобных атомов, учитывающий только электростатическое взаимодействие, совпадает с результатами эксперимента с точностью, не ниже 99,9% (т.е. расхождение не превышает 0,1%). Расхождение расчетных и экспериментальных данных для

гелийподобных атомов составляет не более 6,4% при заряде ядра равном единице, и не более 0,1% Z = 20. Таким образом, на дополнительные силы внутримолекулярного взаимодействия (кроме электростатических), когда связь образуется двумя электронами, приходится не более 6% от общей энергии. Примечательно, что расчетное значение энергии для гелийподобных атомов значительно отличается от экспериментального. Происходит это потому, что указанные выше дополнительные силы взаимодействия приводят к снижению электронной энергии системы. И хотя такие взаимодействия возможны только в гелийподобных атомах, можно сделать вывод, что они имеют электромагнитную природу и вызваны вращением двух электронов на соответствующем уровне. Поскольку силы этих взаимодействий зависят от заряда ядер, следует ожидать влияния на эти взаимодействия не только заряда ядра, но и его магнитного момента.

При расчете энергии молекулярного водорода оказывается, что расчетное значение меньше экспериментально найденного. И хотя это расхождение не превышает 4%, для этого имеется не противоречащее теории объяснение. При расчете энергии молекулы предполагалось, что молекулярная энергия равнялась энергии гелийподобного атома, заряд ядра которого равен эффективному положительному заряду «ядра» молекулы. Был введен корректирующий фактор, рассчитанный для гелийподобных атомов, что привело к снижению расчетного значения энергии молекулы. Как указывалось выше, энергия молекулы может быть рассчитана как энергия гелийподобного атома с соответствующим эффективным зарядом ядра. Однако такой атом не имеет реального ядра. Как было показано ранее, уменьшение электронной энергии связано в основном с электромагнитным взаимодействием электронов, находящихся в поле действия ядер. В отсутствие ядра можно ожидать, что это электромагнитное взаимодействие уменьшится.

Таким образом, в случае молекулы, поправочный фактор, найденный сравнением расчетной и экспериментальной энергии гелийподобных молекул, будет меньше. Поэтому и расчетная энергия молекулы оказывается выше экспериментально найденной в пределах, соразмерных с половиной значения поправочного коэффициента, или около 3%. Такое расхождение было обнаружено при сравнении расчетных и экспериментальных данных при изучении молекулярного водорода. Таким образом, даже столь незначительные расхождения между расчетными и экспериментальными данными (2–4%) могут быть легко объяснены.

Теперь посмотрим, какие расхождения эксперимента и расчета возможны при определении расстояния между ядрами в молекуле водорода. Экспериментально найденное расстояние между ядрами атома водорода составляет 0,74 Å, а расчет дает 0,60 Å, расхождение 20%. При расчете длины связи не были учтены ни электромагнитное

(электродинамическое) взаимодействие, ни гелиевый поправочный коэффициент. Расчетное значение энергии связи в молекуле водорода без поправочного гелиевого фактора равно 540 кДж/моль, т.е. отличается от экспериментальных данных также на 20%. Расхождение между расчетом и экспериментом при определении длины связи может быть снижено как минимум вдвое (т.е. до 10% и менее) и легко объясняет некоторое несоответствие модели реальной системе.

Анализ имеющихся расхождений экспериментальных и расчетных значений энергии молекулы, энергии и длины связи позволяет сделать следующее заключение. *Предложенная модель количественно и качественно адекватна реальной молекуле водорода.* Небольшое количественное расхождение обусловлено неполным учетом электродинамического взаимодействия, которое снижает энергию молекулы на 2–4%. Электродинамическое и электростатическое взаимодействия действуют в разных направлениях, и точный расчет оказывается невозможным.

Наблюдаемое расхождение между расчетом и экспериментом (энергия  20%, длина связи 100%) при расчете молекул, образованных атомами, с большим числом электронных слоев, свидетельствует о невозможности учесть влияние числа электронных оболочек на энергию и длину связи. Попытки учесть это влияние приводят к модели, математическое решение которой невозможно. Наличие других электронов (кроме одного в водородоподобных атомах) должно привести к уменьшению расчетного значения энергии связи, так как эти электроны отталкивают добавочный электрон, входящий в наружный электронный слой в процессе образования связи. За счет добавочных электронов внутренних слоев расчетное значение энергии либо несколько снижается, либо весьма близко к экспериментальному. Наиболее сильно это сказывается на длине связи. Так, например, в соответствии с экспериментальными данными наличие внутренних слоев увеличивает диаметр атома, поэтому наблюдаемое расхождение между расчетом и экспериментом (даже в 2 или 2,5 раза) зависит от допущений, которые были приняты при расчете. Скорее всего, эти расхождения следует отнести за счет того, что за точку отсчета принят не многослойный атом лития, а однослойный атом водорода.

G-теория химической связи достаточно логично объясняет сущность химической связи и наблюдаемые зависимости. Для доказательства этого используем обычный метод. Расхождения при расчете по соответствующей модели связаны с простым аналитическим (математическим) решением уравнения, описывающего эту модель. Если эти отклонения могут быть логически объяснены, то в рамках модели могут быть выполнены расчеты для других типов молекул, для чего могут потребоваться дополнительные предположения или допущения. Так, например, первым вопросом в теории химической связи был следующий.

*Являются ли электростатические силы взаимодействия определяющими, главенствующими?*

В рамках модели молекулы водорода, расчет энергии которой выполнен с точностью до 96%, можно утверждать, что вклад электростатических взаимодействий в суммарную энергию связи в молекуле водорода превышает 96%.

Следующий вопрос: *Действительно ли простые электростатические взаимодействия объясняют корреляции, наблюдаемые в экспериментах?* В число общих непонятных соотношений входили: участие только двух электронов в образовании одной ковалентной связи, параболическая зависимость (через максимум) энергии связи от первого потенциала ионизации связываемых атомов при одновременном уменьшении длины связи; совпадение расчетного и экспериментального значения максимальной энергии связи на кривых ее зависимости от первых потенциалов ионизации, приходящихся на середину периода; совпадение расчета и эксперимента для гетерополярных связей.

Для объяснения этих зависимостей было необходимо сопоставить данные, полученные по соответствующей модели, с экспериментальными данными, полученными для многоэлектронных и многослойных атомов. Совпадение теоретических и расчетных данных показало, что простое электростатическое взаимодействие объясняет происхождение парадоксальных соотношений, наблюдаемых в эксперименте. В то же время совпадение данных расчета и эксперимента показало, что принятое допущение о водородоподобных атомах не только логически не противоречит реальной картине, но и вполне удовлетворительно описывает ее.

При объяснении насыщаемости ковалентной связи была принята та же схема, что и для объяснения физической природы химической связи. Модель представляла ядро, вокруг которого по одной орбите вращались электроны. Корректность модели оценивалась сравнением расчетных и экспериментальных данных, полученных при определении потенциалов ионизации атомов водорода и гелия, а также их сродства к электрону. Это сравнение показало, что максимальное расхождение расчетного и экспериментального значений ППИ не превышало 6%. Такая же картина была обнаружена при сопоставлении значений энергии сродства атома водорода к электрону.

Далее было обнаружено, что атом гелия, имеющий отрицательное значение энергии сродства к электрону, не может связывать электроны, что также подтверждается экспериментально. Для остальных атомов (кроме водорода и гелия) модель может быть сопоставлена с экспериментом только при отсутствии влияния на энергию электронов внутренних слоев. Связано это с невозможностью точного решения уравнения для многослойных атомов. Очевидно, что количественные расхождения между расчетом по

простейшей модели и экспериментом обусловлены принятыми допущениями. Расхождение в определении максимального числа электронов в слое (8 по эксперименту и 5 по расчету) было объяснено недостаточным учетом экранирования внутренних электронных слоев. Другими словами, корректность интерпретации подтверждена многими совпадениями и заключениями (основанными на модели) и экспериментальными зависимостями. Небольшие количественные расхождения расчетных и экспериментальных данных и объяснение физической природы их происхождения дают все основания правильно ответить на вопросы, возникавшие в процессе классического развития химии как науки.

## *4.5. Еще раз о физической природе химической связи*

Этот раздел написан с целью сокращения периода, который обычно сопутствует процессу осмысления новых концепций, в данном случае G-теории химической связи. Может показаться странным, но такой переходный период и его продолжительность (в сознании ученых) связан, в основном, не столько со *знанием,* сколько с *верой.* Имея большой опыт контактов с научной элитой (в том числе академики СССР, ведущие ученые США) по обсуждаемой проблеме, мы столкнулись примерно с такой реакцией.

*Оппонент: «Я понимаю ваш подход, я не вижу ошибок в логике ваших рассуждений, и я не предлагаю что-либо изменять в теории, но я просто не верю в это!».*

Когда-то предполагалось, что процесс познания эквивалентен процессу понимания. Однако даже в идеально ясной сфере знаний вера порой играет более важную роль, чем интеллект.

Теоретической и экспериментальной основой квантовой механики в первую очередь являются хорошо известные уравнения Планка и Эйнштейна:

$$E = h\nu = hc/\lambda \qquad (62)$$

$$E = mc^2 \qquad (63)$$

где $h$ — постоянная Планка; $\nu$ — частота колебаний; $c$ — скорость света; $m$ — масса фотона; $\lambda$—длина волны излучения.

Из уравнения Эйнштейна легко получить уравнение для импульса фотона ($p$):

$$p = mc = h/\lambda \qquad (64)$$

Уравнение, связывающее корпускулярные и волновые свойства элементарных частиц (уравнение Де Бройля) получено в предположении, что вместо скорости света можно подставить скорость движения элементарной частицы, например электрона. Тогда совместным решением уравнений (62) и (64) можно получить уравнение:

$$\lambda = h/(mv) \qquad (65)$$

Это уравнение было экспериментально подтверждено Дэвиссоном и Джермером.

Система приведенных выше уравнений составила фундамент современной физики. Основываясь на уравнении Де Бройля, которое описывает волновые свойства элементарных частиц, Шредингер получил уравнение, носящее его имя

$$\mathrm{H}\psi = E\psi \qquad (66)$$

где H — оператор Гамильтона (гамильтониан); ψ — некоторая волновая функция; $E$ – полная энергия системы.

Это уравнение объединило корпускулярные и волновые свойства элементарных частиц. Для водородоподобных атомов это уравнение имеет аналитическое решение

$$E = -Z^2 e^4 m/(2n^2 h^2) \qquad (67)$$

где $Z$ — заряд ядра атома; $e$ — заряд электрона; $m$ — его масса; $h$ — постоянная Планка; $n$ — номер орбиты, на которой находится электрон.

При $n$ = 1 атом находится в основном невозбужденном состоянии и энергия электрона минимальна. Уравнение (67) имеет прекрасное экспериментальное подтверждение. Энергия ионизации водородоподобных атомов при различном заряде ядра с точностью 1% согласуется с вычисленной по уравнению (67). Спектр атома водорода и зависимость его энергии от n также описываются уравнением (67). Энергия электрона определяется только номером орбиты $n$ (целое число), на которой находится электрон. Чем больше $n$, тем в соответствии с уравнением (67) выше энергия электрона. Изменение энергии $\Delta E = E_{\text{дальн}} - E_{\text{ближн}}$ при переходе электрона с одной орбиты на другую описывается простым уравнением (записанным относительно основного состояния)

$$\Delta E = Z^2 e^4 m/[2h^2 (1 - 1/n^2)] \qquad (68)$$

Поскольку ППИ атома водорода (основное состояние) составляет 1312 кДж/моль, то минимальное количество энергии, которое может воспринять электрон для перехода на вторую орбиту ($n$ = 2, возбужденное состояние), в соответствии с уравнением (68) составит 1312(1 – 1/4) = 984 кДж/моль. Это значение полностью подтверждается результатами спектрального анализа. Аналогично для молекулы водорода с помощью квантово-механического метода можно получить уравнение для вращательного движения

$$E_{вр} = h^2/[8\pi^2 I n_{\text{вр}}(n_{\text{вр}} + 1)] \qquad (69)$$

где $I$ — момент инерции электрона; $n_{\text{вр}}$ — значение вращательного кванта.

Уравнение (69) позволяет рассчитать (в соответствии со схемой для электрона в водородоподобном атоме) минимальную порцию энергии, которую может воспринять вращательное движение электрона. Минимальное количество энергии, воспринимаемое вибрационным движением в молекуле, находят решением уравнения Шредингера. Зная эту энергию, можно определить температуру размораживания соответствующей степени

свободы. Так, например, температура размораживания вращательной степени свободы в молекуле водорода составляет 85 К, а колебательной — 5400 К. Экспериментально найденная температура размораживания вращательной степени свободы совпала с расчетной. Порционное поглощение (выделение) энергии явилось одним из двух главных открытий квантовой механики. (Вторым было утверждение о корпускулярно-волновых свойствах частиц.) Доказательство справедливости этих двух принципов и их объяснение заняло много времени и сил. На решение других проблем, в том числе и природы химической связи, их уже не оставалось.

В 1912 г. И. Ленгмюр впервые определил энергию связи в молекуле водорода. Для экспериментального определения энергии связи тепловую энергию сообщают некоторому количеству водорода и определяют количество водорода, диссоциировавшего на атомы. Энергию связи находят как частное от деления количества введенной энергии на количество продиссоциировавшего водорода. Однако не вся подведенная энергия расходуется на разрыв связи. Часть ее непременно расходуется на нагревание недиссоциированных молекул водорода и его атомов, образовавшихся в результате термической диссоциации. Наиболее просто рассчитать расход энергии на нагрев молекул и атомов. Для этого нужно знать теплоемкость молекул и атомов водорода и их количество. Из эксперимента известно, что теплоемкость является функцией температуры. Теплоемкость молекул и атомов определяют в процессе диссоциации молекул на атомы. Однако экспериментально отделить диссоциированные молекулы от недиссоциированных невозможно. Обычно эта проблема экспериментально решается следующим образом.

Сначала находят зависимость теплоемкости водорода от температуры, предшествующей разрушению химической связи. Предполагается, что если теплоемкость оценена по соответствующему уравнению с точностью 1%, а температурный интервал равен 280–2000 К, то не должно наблюдаться изменения зависимости теплоемкости и в температурном интервале 2800–3500 К (согласно обработке экспериментов Ленгмюра). Тепловой эффект реакции определяется как обычно по разнице теплот образования продуктов реакции и исходных веществ. Так, если два атома водорода при температуре $T$ соединяются в молекулу водорода

$$2H \rightleftharpoons H_2 + Q$$

то $Q$ – тепловой эффект этой реакции. Поскольку температура в ходе эксперимента остается постоянной (что достигается термостатированием системы в ходе эксперимента), то количество теплоты, подведенное к системе, в расчете на один моль

молекулярного водорода равно

$$dQ = c_{pH2}dT - 2c_{pH}dT - 2\Delta H \qquad (70)$$

где $c_{pH2}$ и $c_{pH}$ – теплоемкость молекулы и атома водорода; $\Delta H$ — теплота образования атомарного водорода.

Таким образом, для нахождения энергии связи, из общего количества выделяющейся энергии необходимо вычесть разность между теплотами образования молекулярного и атомарного водорода. Именно так практически определяют теплоту реакции в термостате или калориметрической бомбе. В случае равновесия в системе теплоту реакции находят из уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$Q = RT^2 d\ln K_p / dT \qquad (71)$$

Константу равновесия $K_p$ соответствующего превращения в случае не слишком высокого давления и не слишком низкой температуры выражают через парциальные давления компонентов реакции. Равновесные концентрации (равновесные парциальные давления) исходных веществ и продуктов реакции находят при нескольких температурах.

В статье «Конечный результат процесса диссоциации водорода» Ленгмюр писал: «Результаты, приведенные в таблице, представляются наиболее надежными. Уравнение Вант-Гоффа позволяет получить уравнение, которое в свою очередь дает возможность найти степень диссоциации водорода при любой температуре. Температурный коэффициент $q_2$ равен разнице теплоемкостей молекулярного и атомарного водорода. Удельная теплота последнего равна 2,98 кал/(моль·град). Для молекулярного водорода удельная теплота равна 4,454 + 0,0009$T$. Таким образом, мы имеем:

$$dq_2 / dT = 1{,}51 - 0{,}0009\ T$$

И, следовательно, при температуре ~1700 К температурный коэффициент равен нулю. В интервале между 3500 и 1700 К теплота реакции $q_2$ увеличивается только на 1500 кал (6250 Дж). При охлаждении от 1700 до 300 К она уменьшается примерно на 3600 Дж, что составляет только 1% от общего количества теплоты реакции и поэтому этим изменением можно пренебречь. Для всех температур $q_2$= 550 000 Дж».

В 1913 г. Н. Бор предложил модель не только атома водорода, но и электростатическую модель молекулы водорода. Энергия связи, рассчитанная по этой модели, была в два раза меньше, полученной Ленгмюром. Бор тогда не сомневался в справедливости своей модели и поэтому усомнился в надежности и точности экспериментов Ленгмюра. Однако эти сомнения не касались значения теплоемкости молекулярного водорода. Бор отметил, что теплота реакции в экспериментах Ленгмюра была определена не прямым измерением, а по изменению теплопроводности проволоки, помещенной в реакционную зону.

Следует отметить, что вопрос о природе химической связи, скорее всего, был бы разрешен Бором еще в 1913 г., если бы Ленгмюр вычел из значения $q_2$ не теплоемкость, полученную экстраполяцией из области, где электрон мало изменяет свою энергию (до температуры 1700 К), в область, где изменение энергии молекул происходит в основном за счет изменения энергии электронов, а теплоемкость, пропорциональную изменению энергии электронов.

Как уже говорилось, десятью годами позже старая квантовая механика, созданная Планком, Эйнштейном и Бором, заменилась новой, разработанной Гейзенбергом, Дираком и Шредингером. Соответственно были выполнены расчеты энергии связи в молекуле водорода (В. Гайтлер, Ф. Лондон). В согласии с духом того времени (1923 г.) и последующих 50 лет, было принято, что в основе расчета энергии связи лежат соображения, сформулированные Гайтлером и Лондоном, а позднее и другими исследователями (Л. Вонг, У. Кулидж, В. Колос, Я. Вольневич, С. Рутаан). Продолжались экспериментальные работы по определению энергии связи в молекулярном водороде. Эксперименты Ленгмюра по термической диссоциации водорода позволили установить, что энергия связи в $H_2$ составляет 390–410 кДж/моль. В этих экспериментах, как и в расчетах Лэнгмюра по определению энергии связи, предполагалось, что разница между теплоемкостями одной молекулы водорода и двух атомов водорода близка к нулю и практически не зависит от температуры.

Дальнейшее развитие представления об энергии связи опиралось на спектральные методы. Такой метод не является абсолютным, поскольку энергия конечных веществ не может быть определена. Однако, если известны граничные значения энергии связи, которые находятся из термических экспериментов, то спектральный метод позволяет установить энергию связи. С. Джеймс и У. Кулидж получили результат, только на 0,027 эВ отличающийся от экспериментально найденного. Согласно расчетам Колоса и Рутаана энергия связи водорода составляет 4,7467 эВ, тогда как экспериментальное ее значение равнялось 4,7466 эВ, различие на 0,0001 эВ.

Еще более точные (почти невероятно!) расчеты были выполнены в 1968 г. Колосом и Вольневичем. Они установили, что энергия диссоциации молекулярного водорода составляет 36117 см $^{-1}$ (1 эВ = 8066 см$^{-1}$). Энергия диссоциации водорода, найденная Герцбергом экспериментально, составила 36113,6 ± 0,3 см$^{-1}$, т.е. отличие от расчетного значения составило 4 единицы. Казалось бы, можно только восторгаться таким совпадением. Но Колос был обеспокоен тем, что расчетное значение энергии было больше экспериментального, тогда как согласно квантовой механике, в частности, квантовохимическим представлениям, расчетные данные не должны превышать

экспериментальные. Проверка экспериментальных данных Герцбергом убедила его в отсутствии ошибок в эксперименте.

В результате вторичной проверки своих расчетов в 1969 г. Колос нашел, что энергия диссоциации составляет 36117,3 ± 1,0 $см^{-1}$. Такого совпадения с экспериментом (после соответствующего пересчета) история науки прежде не знала. Ощущение всемогущества квантовой химии, которое высказано в книге Пиментеля и Спратли, поэтому неудивительно.

В самом деле, мы имеем абсолютно ясную картину: в термических экспериментах размораживание электронной степени свободы при температуре более 2200 К (или электронной теплоемкости) не обсуждалось. Предполагалось, что зависимость теплоемкости молекулярного водорода от температуры вплоть до 2200 К (без диссоциации) остается такой же и до 3800 К, т.е. когда диссоциация завершилась. Принципиальные теоретические расчеты Гайтлера и Лондона, которые также считали, что электронная энергия неизменна, дали достаточно близкое значение энергии — 70% от экспериментального. Более точные экспериментальные данные, полученные спектральным анализом, совпали с улучшенным расчетом до шестого знака. Все эти совпадения расчетов с квантовомеханической теорией теплоемкости соответствовали размораживанию электронных степеней свободы при температурах, превышающих 10000 К. Оставалось немногое — понять физическую природу химической связи. Основываясь на значении энергии связи, не вызывало сомнения, что электронная энергия при нагреве до 3800 К изменяется, хотя в случае разрыва связи (до 3800 К) в рассчёте совпадающем с эксперементом предполагалось что энергия электронов оставалась неизменной при нагреве до 3800К.

Результаты квантовохимических расчетов, выполненные по одной и той же методике, всегда совпадали с экспериментом, и, что самое главное, изменялись при изменении результатов эксперимента. Наиболее ярким примером являются широко известные (См. К.В. Яцимирский и В.К. Яцимирский *Химическая связь,* 1975, с. 145.) расчеты, выполненные под руководством Колоса (расчеты Колоса и Рутаана, Колоса и Вольневича). Так, например, когда эксперимент давал значение энергии связи, равное 4,7466 ± 0,0007 эВ, расчетное значение энергии связи (расчет Колоса и Рутаана) составило 4,7466 эВ. Когда же экспериментальное значение (Герцберг, 1968 г.) было равно 4,47768 эВ, расчетная (Колос и Вольневич) составило 4,47721 ± 0,000037 эВ. Как видно, расчет отличался от эксперимента только в пятой значимой цифре; и расчетная методика, согласно приведенным данным (± 0,000037), гарантировала, по крайней мере, четыре значимые цифры (4,477).

С позиций сегодняшнего дня после уяснения физической природы химической

связи ошибки и подгоночные возможности при квантово-химических расчетах очевидны даже без глубоких знаний методов расчета. Авторы так называемых отличных расчетов прямо указывали, что они определили минимальную энергию связи. Нет ничего удивительного в том, что значение энергии связи, полученное Джеймсом и Кулиджем, составило 4,72эВ. Эксперимент того времени дал значение 4,72 ± 0,025 эВ. Согласно литературным данным, Колос и Рутаан улучшили расчеты Джеймса и Кулиджа. По их расчетам энергия диссоциации водорода равна 4,7467 эВ, а согласно экспериментальных данных она равна 4,7466 эВ ± 0,0007эВ.

Как указывалось выше, Колос и Вольневич сделали несколько более точные расчеты, в которых, как это описано во многих учебниках, они улучшили шестую значащую цифру. И верно, если перевести энергию диссоциации из обратных сантиметров в электрон-вольты (в статьях и учебниках по квантовой химии часто используют обе размерности), то ранее выполненные расчеты и эксперименты Колоса, Вольневича и Герцберга предстанут в следующем виде: $E_Д$ (расч.) = 4,47768 эВ (1968 г.), $E_Д$ (эксп.) = 4,47721 ± 0,000037 эВ (1968 г.) и 4,477666 ± 0,00012 эВ (1969 г.).

Как видно, подчеркиваем это еще раз, совпадение экспериментальных и расчетных данных невероятное: с точностью до пятого знака после запятой; т.е. расхождение не превышает 0,001%, а между параллельными расчетами – более 5%. Все это доказывает, что использованный метод расчета представляет собой подгоночный метод, позволяющий добиться близкого совпадения результатов расчета с результатами эксперимента.

Этот исторический экскурс дан в первую очередь для увеличения числа людей, которые могли бы использовать G-теорию химической связи в преподавательском процессе.

Этот материал может быть также использован для дополнительного объяснения и лучшего понимания природы химической связи. Природа химической связи может быть объяснена следующим образом. Проанализируем для этого приведенное ранее уравнение (67):

$$E = -Z^2e^4m/(2n^2h^2)$$

Это уравнение было получено Бором в рамках старой (классической) квантовой механики и из аналитического, без дополнительных предположений, решения уравнения Шредингера, которое описывает энергию ионизации и энергетические спектры водородоподобных атомов. Согласно этому уравнению, энергия электрона определяется зарядом ядра $Z$ и значением $n$, названным Бором *главным квантовым числом.* Из этого уравнения следует, что для перехода электрона из основного состояния ($n$ = 1) в первое возбужденное состояние ($n$ = 2) он должен поглотить 10 эВ энергии. А потенциал ионизации водородоподобных атомов с $Z$ = 2 в четыре раза выше, чем водородного атома ($Z^2$). Таким образом, минимальная порция энергии, которую электрон может поглотить в

водородоподобном атоме при $Z = 2$, равна 51,4 эВ. Поскольку $n$ может быть только целым числом (по определению), то минимальная порция энергии, поглощаемой электроном, должна быть около 10 эВ. Однако при уменьшении заряда ядра, например с 2 до 1, энергия водородоподобных атомов уменьшается с 5200 до 1310 кДж/моль. В соответствии с этим уравнением, если заряд ядра $Z$ меняется на дробную величину, энергия электрона в основном состоянии может иметь любое значение, соответствующее квадрату заряда ядра. Другими словами, если заряд ядра не квантуется, то и энергия электрона в основном состоянии не квантуется также. В действительности заряды атомов отличаются друг от друга не меньше, чем на единицу.

Проделаем следующий мысленный эксперимент. На время забудем о том, что одноименные (в данном случае, положительные) заряды отталкиваются. Поместим два протона в водородоподобный атом с зарядом ядра +2. Какое изменение в основном состоянии электрона следует ожидать при разделении ядер? В первый момент (протоны вошли в одно из ядер) энергия электрона в основном состоянии равна 5200 кДж/моль. Затем, в некоторый момент, электронная энергия приобретает минимальное значение, т.е. энергия электронов будет зависеть от расстояния между ядрами. Когда заряд $Z$, действующий на электрон, уменьшается, энергия электрона в основном состоянии тоже уменьшается.

Расстояние между ядрами увеличивается, когда соответствующие вращательные и колебательные кванты энергии поглощаются ядрами. Эффективный заряд, действующий со стороны ядра на электрон, изменяется, что и приводит к изменению энергии электрона в полном соответствии с уравнением (67). Согласно закону сохранения энергии, электроны могут изменять (в данном случае увеличивать) свою энергию только за счет расхода энергии ядер. Таким образом, в рассматриваемом случае электрон изменяют свою энергию в основном состоянии порциями, соизмеримыми с вращательными и колебательными квантами энергии, поглощенными ядром (ядрами). Отсюда мы можем сделать два заключения, касающихся уравнения (67).

*Хорошо известное заключение:* энергия атомной системы, когда эффективный заряд ядра остается постоянным, может изменяться на величину не меньше 10 эВ. При этом заметим, что заряд ядра  мы рассматриваем как некий эффективный заряд, и в дальнейшем будем пользоваться в основном этим понятием.

1) *Очевидное, но ранее не отмечавшееся заключение:* когда эффективный положительный заряд ядра изменяется, энергия электрона в основном состоянии также изменяется в соответствии с уравнением (67). Если эффективный заряд, действующий на электрон, изменяется на величину, существенно меньшую, чем единица, то энергия в основном состоянии будет изменяться на величину, соизмеримую с термическими квантами

энергии. В этом, вероятнее всего, кроется причина того, что считалось невозможным, по крайней мере, в химии, дробное изменение заряда, ибо заряд ядра атомов определяется только числом протонов. По инерции это же положение было перенесено и на молекулы. Это предположение объясняет, почему заключение, вытекающее из уравнения (67), оставалось в тени в течение столь длинного периода времени.

Рассмотрим теперь действительные изменения заряда ядер молекулы водорода при диссоциации молекулы. В процессе термического возбуждения молекулы водорода расстояние между ядрами атомов постепенно увеличивается, что приводит к уменьшению их эффективного заряда. Это в свою очередь вызывает уменьшение абсолютного значения потенциальной энергии электронов. Этот процесс хорошо наблюдается с помощью электронной спектроскопии. Когда молекула возбуждена, в спектре обнаруживаются линии, отвечающие всем возможным значениям энергии электронов в основном состоянии. В соответствии с нашим мысленным экспериментом мы должны были бы увидеть один широкий спектр, отличающийся от атомного спектра, так как заряд ядра в атоме не меняется при термическом возбуждении.

Реальный молекулярный спектр резко отличается от атомного: атомный спектр состоит из линий, тогда как молекулярный – из полос. Однако при использовании спектрометров с высокой чувствительностью видны отдельные линии и внутри полос.

*Чем же реальный, физический эксперимент отличается от мысленного?* В мысленном эксперименте мы увеличили расстояние между ядрами или возбудили молекулу и не объяснили, как это было сделано. В физическом эксперименте мы возбудили молекулу и наблюдали ее спектр. Когда молекула возбуждена, следовательно, энергия была сообщена электронам и ядрам. Согласно квантовой механике, минимальная порция энергии, которую электрон может поглотить непосредственно, равна нескольким электрон-вольтам. И, действительно, различие в энергиях между некоторыми полосами в молекулярном спектре равно такой величине.

Однако ядра могут поглощать гораздо меньшие порции энергии, чем электроны. Вращательное движение ядер, согласно квантовой механике, также квантовано, но квант вращательной энергии в 1000 раз меньше, чем квант энергии, расходуемой на возбуждение электрона. Для вибрационного возбуждения ядер квант энергии в 20 раз меньше электронного. Таким образом, в отличие от воображаемого эксперимента, в реальном физическом эксперименте энергия поглощается порциями или квантами. И в результате увеличения колебательной и вращательной составляющих энергии увеличивается расстояние между ядрами.

Следовательно, уменьшается эффективный заряд ядра и соответственно

увеличивается энергия электронов системы. Таким образом, в электронном спектре видно большое число линий, слившихся в полосу. Появление *линий* показывает, что как вибрационная, так и вращательная составляющие энергии квантованы. Когда молекула возбуждена, энергия электронов в молекуле (в первую очередь, связывающих) может увеличиваться как за счет квантов с высокой энергией, так и за счет перераспределения энергии, которую получают ядра в результате возбуждения вращательной и колебательной степеней свободы.

Когда электроны поглощают энергию, их основное энергетическое состояние изменяется. В процессе непосредственного поглощения световой энергии электроны переходят с одного энергетического уровня на другой. Механизм поглощения тепловых квантов электронами можно представить следующим образом:

1) поглощение тепловых квантов ядрами (ротационными и вибрационными степенями свободы);

2) увеличение расстояния между центрами атомов;

3) одновременное уменьшение эффективного положительного заряда;

4) одновременное уменьшение абсолютного значения потенциальной энергии электронов.

В соответствии с законом сохранения энергии энергия электрона может увеличиваться только в результате перераспределения полученной ядрами вращательной и (или) колебательной составляющих энергии. Обе эти составляющие квантованы, так что изменение энергии основного состояния электронов оказывается соизмеримым с вращательными и колебательными квантами энергии. Все вышесказанное объясняет, почему электроны в молекуле водорода (в общем случае, связывающие электроны в молекуле) поглощают энергию после размораживания вращательных и колебательных степеней свободы ядер.

G-теория является одной из многих иллюстраций применения квантовой теории (не путать с квантовой химией) для разрешения конкретных проблем, в частности, для лучшего понимания некоторых физических и химических явлений. С этой точки зрения, если читатель прочел основной текст и принял идею, что поглощение электронами энергии термическими квантами не противоречит квантовой теории, а базируется на ней, можно перейти к более детальному рассмотрению процесса разрыва химической связи. Это существенно приблизит нас к лучшему пониманию физической природы энтропии, которую часто называют второй абстракцией термодинамики (первая – внутренняя энергия).

*В чем же состоит физическая суть термического разрушения химической связи?* Когда молекулярный водород нагрет от 0 до 80 К, кинетическая энергия поступательного

движения увеличивается (т.е. возрастает скорость поступательного движения молекул). Затем примерно при 80 К, возрастает также энергия вращательного движения. При увеличении скорости вращения возрастает центробежная сила, что приводит к постепенному увеличению расстояния между ядрами. Это в свою очередь обуславливает уменьшение эффективного заряда, действующего на два связывающих электрона. В результате происходит уменьшение потенциальной энергии электронов, т.е. увеличение энергии основного состояния. Увеличение энергии электронов возможно только за счет использования части энергии ядер, поскольку никаких других источников энергии нет. Для водорода этот процесс можно наблюдать при температуре ~2500 К, когда его теплоемкость становится более 21 Дж/моль. Размораживание колебательных степеней свободы должно начинаться примерно при этой же температуре. Когда расстояние между ядрами увеличивается, энергия электронов в основном состоянии, как это неоднократно подчеркивалось, возрастает. Однако это увеличение энергии лимитировано энергией электронов в отдельных атомах. Когда разность между энергией электронов в атомах и молекуле становится соизмеримой с вращательной и колебательной составляющими, молекула распадается на атомы.

*Какова же должна быть корреляция между измеряемыми параметрами (в первую очередь, температурой) и концентрацией атомарного и молекулярного водорода? Что можно почерпнуть из изучения равновесия* $H_2 \rightleftarrows 2H$ *при различных температурах?*

Концентрация атомарного водорода при различных температурах найдена экспериментально. Все объяснения базируются на хорошо известных или недавно полученных данных. И действительно, практически во всех книгах, энтропия описана как функция состояния. Для объяснения природы химической связи отпала необходимость в использовании каких-либо новых предположений. Все хорошо объясняется на основе широко известных положений квантовой механики и термодинамики. В этом случае применение квантовой механики позволяет преподавателю избежать таких непонятных и противоречивых моментов, как волновые свойства частиц или использования волновой функции $\psi$.

G-теория химической связи в том виде, как она представлена в настоящей книге, иллюстрирует связь энтропии с такими широко используемыми функциями, как движущая сила процесса, степень беспорядка в системе, число микросостояний, выражающих макросостояния системы. Однако при объяснении G-теории химической связи можно обойтись без энтропии, если принцип Ле Шателье или уравнение Вант-Гоффа введены как экспериментальные зависимости. Так, при использовании принципа Ле Шателье равновесие в реакции $H_2 \rightleftarrows 2H - Q$ становится очевидным; $Q$ представляет собой тепловой эффект

этой реакции, в данном случае равный энергии химической связи. Поскольку реакция эндотермическая, повышение температуры сдвигает равновесие этого превращения вправо.

Здесь действует и другой фактор: разность между теплоемкостями молекулярного и атомарного водорода. При температуре выше 2000 К теплоемкость молекулярного водорода выше (имеется в виду электронная теплоемкость), чем атомарного, и равновесие сдвигается вправо в меньшей степени. В результате повышения температуры энергия системы увеличивается, и равновесие смещается в сторону компенсации внешнего воздействия, т.е. в сторону веществ с большей теплоемкостью.

Объяснение возможности оценки энергии связи с помощью уравнения Вант-Гоффа, было дано при описании экспериментов Ленгмюра.

G-теория химической связи позволяет объяснить целый ряд экспериментальных зависимостей, которые до создания G-теории противоречили общим теориям их объясняющим. Все эти вопросы скорее относятся к области физической химии и физики, чем к общей химии. Именно поэтому они выделены нами в отдельный параграф.

## *4.6. Теория теплоемкости*

Ниже приведен краткий обзор развития теории. После введения понятия теплоемкости как количества теплоты, необходимого для нагрева единицы количества веществ на один градус (размерность (Дж/(1 $^0$C)), ученые установили, что теплоемкость всех инертных газов оказалась одной и той же. Это было объяснено тем, что теплоемкость представляет собой энергию, потребляемую всеми степенями свободы данного вещества. Экспериментально также было установлено, что каждая степень свободы поглощает одинаковое количество энергии и что теплоемкость многоатомных газов ($H_2$, $CO_2$, $SO_3$ и др.) зависит от температуры.

Эта зависимость теплоемкости от температуры была объяснена квантовой теорией теплоемкости, разработанной Эйнштейном. Согласно этой теории, различные степени свободы размораживаются (начинают поглощать энергию) при различной температуре, потому что разные виды энергии квантованы по-разному. Именно поэтому молекулы и атомы способны поглощать энергию определенными порциями, характерными для данной системы. В соответствии с этой теорией, минимальная порция энергии, которая может быть поглощена молекулярным водородом при размораживании вращательной степени свободы, равна примерно 0.08 кДж/моль, а колебательной — примерно 6 кДж/моль. Оценка колебательного кванта энергии в первом приближении может быть сделана с

помощью следующего уравнения:

$$E_{\text{кол}} = h\nu_{\text{e}}.(n_{\text{v}}.+ {}^{1}/_{2}) \qquad (75)$$

где $h$ — постоянная Планка, $\nu$ — частота осцилляции, определяемая массой атома и его упругостью, $n_{\text{v}}$ — число колебательных квантов.

Чем больше энергия связи, тем выше частота. Минимальная порция колебательной энергии ($n_{\text{v}} = 0$) равна $h\nu/2$. Спектр вращательной энергии описывается уравнением:

$$E_{\text{вр}}.= I_0 V^2/2 \qquad (76)$$

где $I_0$ — момент инерции молекулы относительно ее вращения вокруг оси, соединяющей центры тяжести атомов.

Согласно расчетам, температура размораживания вращательной степени свободы молекулы равна 85,5 К, колебательной 6410 К, а электронных 10 000 К. Поскольку в соответствии с теорией теплоемкости каждая степень свободы соответствует $kT/2$, то при температуре ниже 80 К теплоемкость водорода должна быть равна 3 $kT/2$ или 3 кДж/моль, поскольку при этой температуре разморожена только поступательная степень свободы. В интервале температур 80 К– 6000 К теплоемкость водорода должна быть равна 5 $kT/2$ или 5 кДж/моль, так как разморожены уже две степени свободы. В действительности эти данные полностью согласуются с экспериментально определенной теплоемкостью водорода при 80 и 800 К, равной соответственно 3 и 5 кДж/моль. При 1000 К теплоемкость водорода равна 5,7 кДж/моль, а при 1700 К — 5,9 кДж/моль. Эти небольшие расхождения теории и эксперимента заставило предположить, что размораживание колебательной степени свободы происходит постепенно и не одновременно для всех молекул. Однако такое предположение противоречит простым расчетам, базирующимся на распределении молекул по энергии по Максвеллу-Больцману.

Следует подчеркнуть, что G–теория не отрицает факта квантования уровней энергии в молекуле и того, что каждая степень свободы характеризуется собственным минимальным уровнем энергии, ниже которого поглощения энергии не происходит. G-теория лишь добавляет положение, по которому, кроме прямого поглощения световой энергии электронами в молекулах, в отличие от атомов существует механизм поглощения тепловой энергии. При поглощении световой энергии электроны, как и в атомах, переходят с одного уровня на другой. Тепловую энергию поглощают ядра атомов, входящих в молекулу. В результате возбуждения ядер расстояние между ними увеличивается и эффективный положительный заряд, действующий на связывающие электроны уменьшается. Уменьшение положительного заряда приводит к повышению уровня основного электронного состояния. Как уже отмечалось, это заключение непосредственно вытекает из зависимости электронной энергии системы от эффективного заряда ядра.

## *4.7. Теория электронных спектров в молекуле*

В процессе развития электронной спектроскопии атомов и молекул было обнаружено, что число линий в электронном спектре молекулярного водорода на несколько порядков больше, чем в спектре атомарного водорода. Число линии в атомарном спектре позволяет определить число энергетических уровней электронов в атоме водорода и энергетические интервалы между ними.

Хорошо известно, что объяснение Бором электронного спектра атомарного водорода, Планком спектров излучения абсолютно черного тела и Эйнштейном фотоэффектов послужили фундаментом квантовой механики.

Такой же подход к спектру молекулярного водорода позволяет предположить, что энергетические интервалы между различными уровнями энергии в молекуле водорода много меньше, чем в его атоме. Это справедливо не только для водорода, но и для всех исследованных атомарных и молекулярных спектров. Число линий в молекулярных спектрах так велико, а расстояние между ними так мало, что они сливаются в полосы.

Предположение о том, что большее число линий в молекулярном спектре обусловлено поглощением энергии на колебательном уровне противоречило той энергетической области, в которой спектр возникал. В области энергии выше первого (основного) электронного уровня следовало ожидать появления одной широкой полосы. Наличие большого числа линий в молекулярном спектре свидетельствует о том, что в молекуле в основном состоянии электроны могут иметь множество микрососотояний, энергии которых различаются незначительно. Это находится в противоречии с положением квантовой теории относительно количества поглощаемой энергии. Согласно этой теории, минимальное количество поглощаемой энергии должно соответствовать энергии электрона в основном состоянии, т.е. 10 эВ.

Обычно в учебниках и монографиях электронным молекулярным спектрам и их отличию от атомарных посвящается лишь несколько страниц. И этот материал труден для понимания. В рамках же G-теории наличие полос в молекулярных электронных спектрах имеет простое объяснение. В молекуле электроны расположены в сфере действия эффективного заряда ядер, связанных друг с другом. Когда атомы приближаются один к другому, образуя молекулу, происходит выделение энергии, и когда молекула уже сформирована, энергия ядер практически не изменяется. Следовательно, выигрыш в энергии происходит за счет уменьшения энергии электронов. Это снижение связано главным образом с хорошо известным свойством атомной системы: энергия изменяется пропорционально квадрату заряда. Если выигрыш энергии произошел, когда атомы подошли друг к другу на оптимальное расстояние, то для того, чтобы увеличить это

расстояние, необходимо уменьшить потенциальную энергию электронов. Уменьшение потенциальной энергии электронов происходит по следующей схеме. Поглощение энергии колебательными и вращательными степенями свободы приводит к увеличению расстояния между ядрами и, следовательно, приводит к уменьшению эффективного положительного заряда системы, что и обуславливает снижение потенциальной энергии электронов. (*Потенциальной энергии электронов мы называем потенциальную энергию между электронами и ядрами).*

Как отмечалось ранее, согласно квантовой механике минимальные колебательные и вращательные кванты энергии атомов значительно меньше таковых для электронов. Именно поэтому электронная энергия в процессе возбуждения молекулы изменяется порциями, соизмеримыми с вращательными и колебательными квантами. Электроны при этом не переходят с одного энергетического уровня на другой, а остаются на своем основном (минимальном по энергии) уровне.

Газ содержит молекулы с различными уровнями энергии электронов в основном состоянии, причем это различие в энергиях соизмеримо с вращательными и колебательными уровнями энергии. Эти молекулярные электроны, как и электроны в атоме, могут поглощать энергию, соизмеримую с энергией основного состояния электронов. Как уже отмечалось, это количество энергии соизмеримо с энергией 10 эВ, т.е. наблюдается в ультрафиолетовой части спектра. Именно из-за большого количества молекул ($\sim 10^2$) и соответственно электронов, имеющих разные значения энергии основного состояния, электронные спектры молекул содержат неизмеримо большее число линий, чем спектры атомов.

## *4.8. Современное состояние работ по теории химической кинетики*

В работах, опубликованных нами с 1982 по 1995 гг., было показано, что теория переходного состояния некорректна. Однако изучение химических превращений в рамках этой теории продолжается и по сей день. В 1995 г. было опубликовано более 500, в 1996 г. – более 600 работ, касающихся скорости химических превращений с позиций теории активированного комплекса (переходного состояния). В 1996 г., в юбилейном 100 выпуске журнала Physical Chemistry (Т. 100, № 3) помещен обзор статей, в котором обсуждаются химические превращения с точки зрения теории переходного состояния. Согласно публикациям А.Зевайла (стр.12701) и С.Моора и И.Смита (стр. 12848) поверхность потенциальной энергии для различных типов химических превращений описывается следующими кривыми (см. рис. 36)

Figure 1.

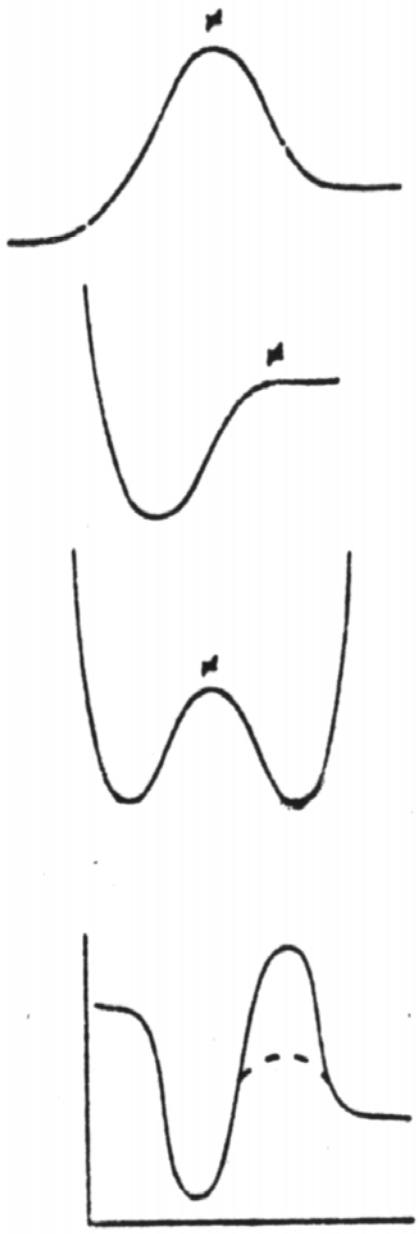


**Рис. 36 . Схемы реакционных путей реакций для различных классов реакций**

При сравнении приведенных профилей изменения энергии в ходе химической реакции с поверхностью потенциальной энергии для этих же реакций, полученной много лет назад, видно, что ранее поверхность потенциальной энергии реакции описывали иначе (рис.37).

Figure 2.

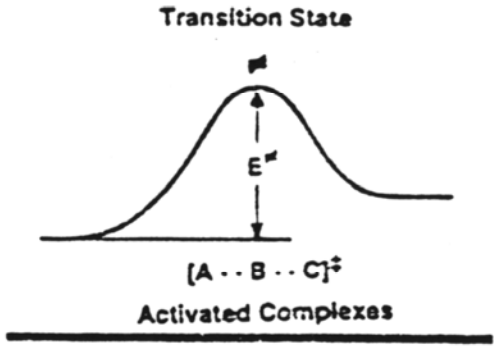



**Рис.37**

Энергия активации, необходимая для этой реакции, в соответствии с основным положением теории переходного состояния представляет собой энергию, необходимую для преодоления активационного барьера.

Согласно же работам последних лет, все реакции представляют собой многостадийные превращения. Для некоторых стадий этих реакций, согласно теории переходного состояния, наблюдается единственный активационный барьер. Поверхность потенциальной энергии включает все промежуточные стадии, по традиции (как и в статье Зевайла) ее называют областью переходного состояния. Традиционно считается также, что каждая промежуточная реакция протекает через свой собственный активационный барьер. Таким образом, основные принципы теории переходного состояния не нарушаются. Для взаимодействия химических частиц необходимо преодолеть активационный барьер. Поэтому для достижения соответствующей конфигурации переходного состояния в каждой из промежуточных стадий суммарной химической реакции необходима дополнительная энергия.

Публикация этих работ и игнорирование теории элементарных взаимодействий (ТЭВ), впервые предложенной нами в 1982–1986 гг., свидетельствует о том, что многие ученые продолжают дискуссию о химических превращениях с позиций теории переходного состояния. Именно поэтому кажется логичным еще раз коротко обратить внимание на изначальную некорректность теории переходного состояния, равно как и на все последующие изменения и дополнения к ней.

Теория переходного состояния была сформулирована Г.Эйрингом в 1935 г. и независимо от него М.Эвансом и М.Поляни. В тот период эта теория пыталась дать ответы

на следующие вопросы, касающиеся скорости реальных химических реакций:

1) *Почему не все термодинамически возможные реакции могут быть осуществлены практически?*

2) *Почему скорость большинства химических реакций экспоненциально увеличивается с ростом температуры?*

3) *Почему в реакциях, протекающих с разрушением старой химической связи, энергия активации (дополнительная энергия), как правило, гораздо меньше энергии, необходимой для термического разрыва связи?*

Для ответа на эти вопросы в теории переходного состояния было выдвинуто предположение, что взаимодействующие частицы должны преодолеть некий барьер на поверхности потенциальной энергии, который отделяет исходные вещества от продуктов реакции. Промежуточное соединение, образующееся из исходных частиц, было названо переходным состоянием. Было высказано предположение, что это переходное состояние находится в термодинамическом равновесии с исходными веществами, чем и объясняется экспоненциальность зависимости скорости реакции от температуры. Кроме того, предполагалось, что энергия, необходимая для достижения этого переходного состояния, меньше, чем энергия разрыва химических связей в исходных молекулах, что и давало ответ на третий вопрос.

Согласно теории переходного состояния, время жизни переходного состояния не превышает $10^{-13}$ с и поэтому его образование не может быть обнаружено экспериментально. Единственным доказательством справедливости выдвинутых предположений служили квантово-химические расчеты энергии предполагаемого переходного состояния. Первые квантово-химические расчеты были выполнены Ф.Лондоном для молекулы $H_3$. Затем, согласно Зевайлу, в 1931 г. Г.Эйринг и М.Поляни, используя уравнение Лондона, определили поверхность потенциальной энергии для реакции $H+H_2$. В соответствии с их расчетами, эта реакция протекает через промежуточное состояние, находящееся на вершине барьера, и энергия, необходимая для его достижения, значительно меньше энергии разрыва связи в молекуле $H_2$.

С тех пор расчеты энергии переходного состояния, выполненные для ряда реакций, стали основной целью квантовой химии т.к. согласно сложившейся парадигме только на этом пути можно было достичь более углублённого понимания кинетики химической реакции. В то же время химики-экспериментаторы, как указывалось выше, не могли ни проанализировать продукты реакции со временем жизни, меньше $10^{-13}$ с, ни определить их энергию, и, соответственно, поверхность потенциальной энергии.

За последние 60 с лишним лет (с момента появления теории переходного

состояния) расчеты поверхности потенциальной энергии стали как бы самостоятельным направлением квантовой химии. На базе этого направления был разработан полуэмпирический, почему–то называемый **ab initio**, метод расчета. Основным исходным положением этих расчетов было то, что рассчитываемая химическая реакция протекает одностадийно через переходное состояние, энергия которого равна вершине барьера, разделяющего начальные и конечные продукты. Основной (канонической) моделью, на которой отрабатывался метод расчёта и доказывалась его корректность, была реакция $\mathbf{H+H_2 \rightarrow H_2+H.}$ Согласно И. Левин (см. I. Levine Quantum Chemistry 4-th ed. p.540) в результате теоретических работ проведенных с 1973 по 1990 годы (результаты работ были опубликованы в 58 и 68 томе J. Chem. Phys. в 1973 и в 1978 годах и в журнале Science **249**, p. 269 в 1990 году) с точностью 3/4Ккал/моль была расчитана поверхность потенциальной энергии, Рассчитанная высота активационного барьера и константа скорости реакции практически не отличались от определенных экспериментально.

Как указывалось выше нами в 1982 – 1990годах было опубликовано более 10 работ, в которых доказывалось, что взаимодействие молекул протекает по цепному механизму через образование химически активных частиц – радикалов, ионов, координационно-ненасыщенных соединений. Концентрация активных частиц в системе экспоненциально возрастает с увеличением температуры. Резкое уменьшение их концентрации при снижении температуры до комнатной объясняет, почему взаимодействие между насыщенными соединениями при нормальной температуре практически невозможно. Было показано, что взаимодействие этих активных частиц с молекулами протекает в три стадии.

1. Ассоциация с образованием комплекса активная частица–молекула, обладающего минимальной потенциальной энергией.
2. Электронная изомеризация этого комплекса.
3. Разрушение (диссоциация) изомеризованного комплекса.

Схематически взаимодействие атомарного водорода (который фактически представляет собой радикал) с молекулой дейтерия может быть представлено следующим образом:

$$\mathrm{H + D{:}D \xrightarrow{1} H...D{:}D \overset{2}{\leftrightarrows} H{:}D...D \xrightarrow{3} H{:}D+D}$$

Все промежуточные стадии приведенной выше схемы, обнаружены экспериментально как для радикальных, так и для ионных реакций. Определяющей (лимитирующей) стадией этого процесса является стадия диссоциации или разрыва

одной из связей в комплексе (стадия 3). В случае радикальных превращений время протекания стадии электронной изомеризации в 1000 раз меньше скорости суммарного превращения. В ионных реакциях наблюдается двухэлектронная изомеризация. Скорость этой стадии в газовой стадии становится соизмеримой со скоростью стадии 1. В этом случае стадия 1 в газовой фазе достигает равновесия, и экзотермическая реакция имеет отрицательный температурный коэффициент.

Ранее (см. разд. 7) было показано, что квантово-химические расчеты, выполненные Гайтлером и Лондоном и другими учеными для молекулярного водорода не только некорректны, но они просто подогнаны, ибо расчетные значения энтальпии связи в молекуле водорода удивительно совпадают с результатами некорректно обработанных экспериментов.

При обработке результатов эксперимента не учитывались изменение энтропии электронов в процессе разрушения связи, что привело к тому, что экспериментально определенная энтальпия диссоциации молекулы водорода на атомы увеличена в два раза. Таким образом, совпадение результатов эксперимента и квантово-химического расчета для молекулы водорода (выполненного с точностью до шестой значащей цифры) свидетельствует не только о некорректности метода, но и о его неограниченных подгоночных возможностях. Более того, именно учет электронной энтропии при расчете давал значение энтальпии связи в молекулярном водороде около 200 кДж/моль, что было меньше значения, найденного Колоссом с коллегами, и даже меньше того, что получили Гайтлер и Лондон. Таким образом, даже основное предположение вариационного исчисления оказалось некорректным.

Одним из основных отличий теории элементарных взаимодействий от теории переходного состояния, как ее представляли Эйринг и Поляни, является различие энергетического профиля реакции:

$$A\bullet + BC \rightarrow AB + C\bullet$$

Согласно теории переходного состояния, эта реакция протекает так, как это было изображено на рис 39. В соответствии же с теорией элементарных взаимодействий, реакции такого типа протекают в три стадии: ассоциация, электронная изомеризация и диссоциация. Энергетический профиль реакции показан на рис 38.

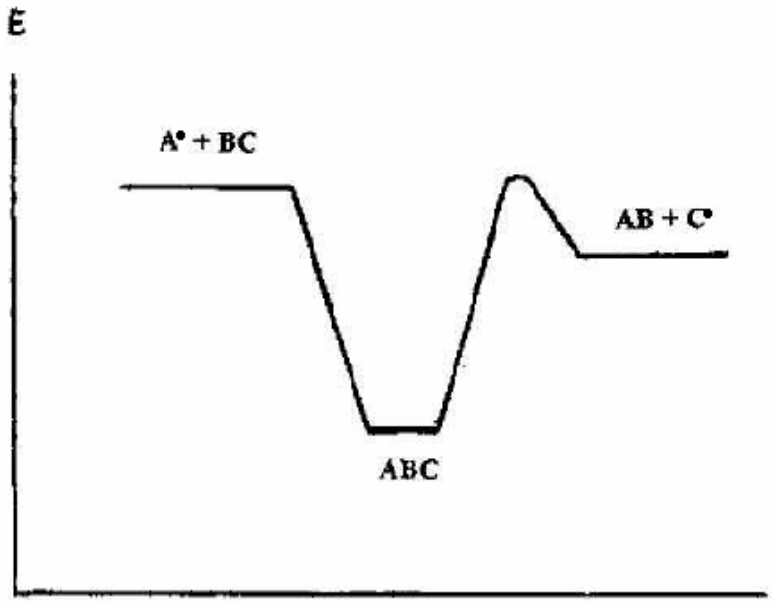



**Рис.38 Энергетический профиль реакции A• + BC → AB + C•**

Энергетический профиль, предлагаемый теорией переходного состояния, подтверждается только соответствующими расчетами и не имеет экспериментального обоснования; этот метод широко применялся до 1980-х годов. В середине 1980-х годов был разработан новый метод фемтосекундной спектроскопии, позволивший определять время жизни соединений, равное $10^{-15}$ с или даже долям фемтосекунды.

Полученные экспериментальные данные подтверждали, что поверхность потенциальной энергии радикальных реакций, соответствует полученной в рамках теории элементарных взаимодействий (см. рис.38).

Экспериментально было также доказано (см. S.T.Graul & M.Bowers J.Am.Chem.Soc. , 1991, p.9696), что ионные реакции, соответствующие приведенной ранее схеме (А–ион), протекают через образование промежуточного соединения ABC. Было показано также, что первоначально образованный ассоциат, в котором связь AB является ван-дер-ваальсовой, изомеризуется в ассоциат, в котором эта связь становится ковалентной, тогда как связь BC из ковалентной превращается в ван-дер-ваальсову. Таким образом, теория элементарных взаимодействий получила прямое экспериментальное подтверждение. В 2000 году были опубликованы [см.Ann. Rev. Phys. Chem., 53 (2002)] результаты экспериментальных работ, в которых доказывалось, что реакция $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ протекает через образование устойчивого промежуточного соединения. Перечисленные выше работы являлись прямым экспериментальным доказательством корректности теории элементарных взаимодействий (ТЭВ) и некорректности теории переходного состояния и квантовомехданичеанически

расчетов ее подтверждающих.

Для ионных реакций барьер на поверхности потенциальной энергии появляется на стадии электронной изомеризации. Поскольку скорость электронной изомеризации обычно на два порядка выше общей скорости превращения, то и в этом случае невозможно определить потенциальную энергию промежуточного соединения. И снова появляется удобный случай расчета предполагаемой энергии с помощью вариаций квантово-химического метода. Как всегда, расчеты скрупулезно соответствуют предложенной схеме. И, как и раньше, совпадение результатов расчета и эксперимента снова иллюстрируют широкие подгоночные возможности метода.

Скорость соответствующей стадии не может быть установлена, если не она лимитирует превращение. Более того, было найдено, что стадии ассоциации и электронной изомеризации, протекающие независимо, практически не зависят от температуры. Температурный коэффициент этих стадий близок к единице и, соответственно, энергия активации близка к нулю. Следовательно, эти стадии протекают безбарьерно.

Начиная с 1990-х годов, стало очевидным, что дальнейшее развитие идей, сформулированных в 1935 г., не может более оставаться неизменным. Совершенствование теории переходного состояния, согласно работам последних 20 лет, заключалось в расчетах многостадийных превращений, которые первоначально были объявлены одностадийными. Но и в этом случае расчеты сопровождались большим числом ошибок. Поэтому экспериментальное подтверждение многостадийности реакций, которые ранее согласно расчетным данным рассматривались как одностадийные, лишний раз свидетельствует о некорректности метода. Расчет высоты барьера в стадиях ассоциации и электронной изомеризации, а так же сопоставление результатов расчета и эксперимента в действительности не имеет смысла: эти стадии не лимитируют процесс, не могут быть определены экспериментально, поскольку протекают со скоростью, превышающей разрешающие возможности измерительной аппаратуры. Поэтому влияние температуры на эти стадии экспериментально установить невозможно, по крайней мере, в настоящее время. Нет смысла и в расчете высоты барьера в этих стадиях по тем же соображениям.

Таким образом, можно считать, что эти расчеты использовались только для защиты идей, сформулированных более 60 лет тому назад, и для объяснения вопросов, вставших перед химиками того времени и отражавших уровень знаний того времени.

## *4.9. Замечания для преподавателей*

Основное качественное отличие системы объяснений, описанной в настоящей книге, от применяемых в учебниках и учебных пособиях, состоит в переходе от простого описания и систематизации химических явлений (описательная химия) к объяснению их физической природы, т.е. к переходу от **знания** природных закономерностей к их **пониманию**.

Хорошо известно изречение Э. Резерфорда о том, что есть две категории науки: физика и коллекционирование марок. Попытка отнести химию к первой категории была сделана в рамках теории квантовой механики. Однако систематическое развитие этой теории в направлении перехода от описательной химии к интерпретации физической природы химических явлений привело к тому, что квантовая химия лишь узаконила ряд правил описательной химии, дав им другие названия.

Развитие науки протекает через следующие стадии: обнаружение нового явления, его классификацию и установление связи между самим явлением и его физической природой. Эти стадии можно условно рассматривать как периоды сбора информации, ее хранения, систематизации новых фактов, физической интерпретации явления, т.е. выяснение его физической природы, и, наконец, объяснения физической закономерности на основе постепенно уменьшающегося числа исходных сущностей.

Преподавание химии, как и других дисциплин, в значительной степени зависит от уровня развития этой науки. Действительно, до 1980-х гг. химию преподавали как некий набор фактов в форме правил и так называемых химических законов, причем приводили примеры причинно-следственной связи между цепью явлений. Система объяснений, предлагаемых в настоящей книге, позволяет преподавателям химии приблизиться к идеальному (индуктивному) методу в процессе преподавания. Его суть состоит в том, что само химическое явление логически объясняется на основе минимального числа исходных сущностей. Проблема преподавания, как в школе, так и в высшем учебном заведении, состоит не только в обучении конкретной науке, но и в объяснении связи между различными науками (дисциплинами). При изучении химии это включает широкое использование математики и физики в химии.

Наш метод объяснения химических явлений заставляет учащихся использовать знания по алгебре, геометрии и физике, полученные в школе. Расчет ковалентной химической связи может быть выполнен только с применением знаний по алгебре, геометрии и тригонометрии и с использованием соответствующей вычислительной техники.

Однако переход к новой системе объяснений помимо явных преимуществ сопряжен и с рядом трудностей. Основную трудность составляет необходимость перестройки

традиционного мышления и привычной интерпретации событий. Довольно трудно перейти к системе, требующей как от учеников, так в первую очередь и от преподавателей, большей активности. Действительно, преподавателю химии со школьным стажем, допустим, 20 лет гораздо проще, привычнее и легче обучать школьников описательной химии с элементами квантовой химии или без них. Это понятно, поскольку за этот долгий срок преподаватель развил свои способности в запоминании и систематизации фактов, однако одновременно сильно ослабил свои математические способности. В некоторых случаях знакомство преподавателей химии с системой объяснений, данной в настоящей книге, показывает, что после первого ее прочтения значительная доля преподавателей считает эту систему более сложной по сравнению с традиционной. Конечно, просто знакомить учащихся с каким-либо правилом или законом проще, чем объяснить причинно-следственную связь между явлениями.

Однако у преподавателей физики и математики знакомство с этой системой объяснений вызывает совершенно противоположную реакцию. Многие из них считают химию такой же наукой, как зоология или грамматика. Преподаватели физики и математики рассматривают химию как свод правил, в рамках которых систематизированы химические свойства веществ и их превращений (правило Льюиса, правило Седжвика, Периодический закон, правило Паули, правило Хунда, правило заполнения электронами орбиталей, правило гибридизации, правило построения молекулярных орбиталей и т.п.). Кроме того, в рамках этих правил имеется большое число исключений. Такое обилие различных правил приводит в уныние людей с математическим мышлением. Некоторые из правил содержат антропоморфизм. Например, атом стремится достроить свою внешнюю электронную оболочку до электронной оболочки ближайшего инертного газа. Некоторые правила противоречат друг другу. Например, при объяснении причины выигрыша энергии при образовании химической связи предполагается, что выигрыш энергии наблюдается тогда, когда на данной орбите объединяются два электрона с противоположными спинами. А согласно правилу Хунда наибольший выигрыш в энергии наблюдается тогда, когда электроны находятся на разных орбитах. Поэтому при сравнении двух традиционно предлагаемых способов объяснений правильнее говорить не о простоте или сложности объяснения, а о том, что предлагаемая система объяснений кажется более сложной для преподавателей со способностями к запоминанию и систематизации фактов и более простой и убедительной для преподавателей с явно выраженными математическими способностями.

Переход от традиционной системы объяснений к предлагаемой нами отражает уровень изменений в развитии химии. Акцент в химии теперь смещается от сбора и систематизации фактов к интерпретации физической природы химических явлений и

установлению связей между соответствующими процессами и явлениями. Основное препятствие (когда речь заходит о внедрении в практику нашей системы объяснений в школе) состоит в том, что преподаватели химии считают, что ученики не в состоянии использовать имеющиеся у них знания из области алгебры и геометрии. А во многих случаях и сами учителя химии забыли основы и алгебры, и геометрии, поскольку на протяжении многих лет не использовали их в курсе химии.

Однако мы совершенно твердо убеждены в том, что для подавляющего большинства преподавателей химии не составит особого труда освежить в памяти необходимые сведения из математики. Переход к новой системе объяснений, несомненно, будет соответствовать требованиям уровня развития химии и более высокому стандарту образования, да и знаний вообще. Затрата дополнительного труда преподавателями химии совершенно необходима для того, чтобы перейти к новой системе объяснений химических явлений. Это позволит строить уроки химии по разным схемам в зависимости от возможностей преподавателя и восприимчивости аудитории.

Разумеется, возможен и постепенный переход к реализации нового подхода, что позволит избежать определенных трудностей, связанных с радикальным изменением курса. Объяснение физической природы химической связи стимулирует усилия, направленные на решение целого ряда физических и философских проблем, дискутируемых сегодня в широких научных кругах.

## *4.10. Масса и волновые свойства частиц*

В течение всей истории развития науки термин «масса» всегда оставался наиболее понятным, не возникало вопроса относительно его сути. До открытия строения атома материя представлялась массивной и электрически нейтральной. Поэтому неудивительно, что Ньютон ввел массу как коэффициент пропорциональности между силой и ускорением. После установления строения атома, материя оказалась не массивной, а ажурной и не нейтральной, а состоящей из отрицательно и положительно заряженных частиц (электронов и протонов), ученый мир согласился с тем фактом, что масса сконцентрирована в ядре. После этого возникла необходимость связать массу и электрический заряд, т.е. создать единую теорию поля. С точки зрения математики эта проблема, без всякого сомнения, представлялась чрезвычайно заманчивой. Однако физиков и химиков интересовало не только ее математическое решение, но и экспериментальное доказательство. Наиболее естественным был вопрос: *Не представляет ли взаимодействие масс особую форму электрического взаимодействия.*

После того как Ньютон ввел *массу* в уравнение, связавшую силу и ускорение, и

в уравнение гравитации, мир был исчерпывающе описан посредством двух сил взаимодействия: *гравитационной* и *электрической.* Электрическое взаимодействие рассматривали как специфический вид взаимодействий между специально заряженными телами. Такое взаимодействие отличалось от взаимодействия масс, оно было присуще только особо подготовленным телам. Было обнаружено два типа взаимодействия заряженных тел:

*1) притяжение между разноименно заряженными телами* и

*2) отталкивание между одноименно заряженными телами.* Взаимодействие масс рассматривали только как *притяжение.*

После того как было доказано, что электрически заряженные тела, движущиеся с ускорением, излучают энергию, и в соответствии с законом сохранения энергии, потребляют энергию, стало понятно, что ускорение заряженного тела при приложении соответствующей силы зависит не только от его массы, но и от заряда. С момента этого открытия стало возможным устранить принципиальное различие между массой и зарядом. Однако, тела, как правило, считались электрически нейтральными. (Психологически, электрическое взаимодействие рассматривалось как специальный, особый случай.) Это было обусловлено тем, что еще не было известно, почему тела вообще «заряжаются», и, кроме того, хорошо было известно, что если тело заземлено, то заряд исчезает.

Открытие Резерфордом строения атома и последующее интенсивное изучение свойств атомов и молекул, в частности потенциалов ионизации, сродства атомов к электрону, сродства молекул к протону, позволили установить электрическую природу гравитационного взаимодействия. После обнаружения и экспериментального подтверждения того факта, что электрон может самопроизвольно покинуть тело (во всяком случае, гораздо легче, чем протон) и что этот процесс сильно ускоряется при нагревании тел, при трении и даже при простом прикосновении, стало очевидным, что в каждом конкретном случае следует доказывать нейтральность, а не заряд тела. Однако даже сегодня основные физические модели построены на нейтральности тел. Один из наиболее общих аргументов в пользу этого основан на следующем: если только 1% электронов покинет два тела, находящихся на расстоянии 1 м друг от друга, то эти тела будут отталкиваться с огромной силой. Поскольку этого не наблюдается, следовательно, оба тела нейтральны. Между взаимодействием масс и взаимодействием электрически заряженных тел имеется существенное качественное различие: массы всегда притягиваются, тогда, как заряды могут, как притягиваться, так и отталкиваться.

Изучение природы химической связи позволило понять, почему атомы притягиваются друг к другу и соответственно предположить аналогичное взаимодействие между макротелами. Исследование мирового космического пространства показывает, что

каждый его кубический сантиметр содержит более чем $10^3$ заряженных частиц, которые могут играть такую же роль «электронного клея», как и связывающие электроны в соответствующих молекулах. Макромир может быть построен как атом. Поскольку сродство к протонам гораздо больше сродства к электронам, макротела, как правило, заряжены положительно. Следовательно, концентрация электронов и других отрицательно заряженных частиц в окружающем их пространстве должна быть существенно выше, чем положительно заряженных. Именно поэтому макротело можно уподоблять атому: сконцентрированный положительный заряд (ядро) окружен отрицательно заряженным газом (электронное облако). При сближении макротел всегда будет действовать сила притяжения за счет изменения концентрации положительного заряда и увеличения электронной энтропии. (Энергия электронов зависит от взаимного расположения макротел.)

Объяснение природы взаимодействия масс (гравитация) и связанного с массой явления инерции на основе электрических взаимодействий было описано в многочисленных статьях, опубликованных в России в 1982–1986 гг. Повторение вновь некоторых старых гипотез вызвано появлением в 1995 г. работ, в которых предпринимались попытки дать объяснение процесса взаимодействия масс, отличное от данного Эйнштейном. Кроме того, возникли новые идеи относительно теории взаимодействия масс на основе электрических взаимодействий, отличающиеся от предложенных другими авторами

Развитие предлагаемого подхода может базироваться на определении количественной зависимости ускорения тел от заряда тел, заряд которых может быть определен с большой точностью. Эта зависимость может быть затем экстраполирована на тела, не имеющие заряда. Предварительные оценки показывают, что заряд, обуславливающий притяжение тел, эквивалентное гравитационному, возникает уже тогда, когда всего $10^{-11}$% от общего числа содержащихся в теле электронов переходит на другое тело.

Другие методы исключения взаимодействия масс (в том числе и метод Эйнштейна) даже после объединения в одно уравнение взаимодействия заряда и массы, все равно не дали бы положительного результата, поскольку не отвечали на вопрос: *Почему все микротела имеют заряд и массу, т.е. какие силы удерживают заряд и массу вместе?*

В соответствии с нашим объяснением, взаимодействие масс представляет собой одно из проявлений *электрического взаимодействия.*

Корректность или некорректность прежних гипотез или теорий легче всего оценить, изучая имеющиеся в наше время экспериментальные данные. Рассмотрим, например, волновые свойства частиц. Гипотеза о существовании волновых свойств у частиц была сформулирована Л. Де Бройлем. Позднее К. Дэвиссон и Л.Х. Джермер

подтвердили эту гипотезу экспериментально. Пропуская поток γ-лучей и электронов через кристалл, они получили сходные интерференционные картины. Гипотеза Де Бройля, с точки зрения принципов, сформулированных Бором, была абсолютно корректна. «Эта гипотеза, конечно, безумна, и нам остается разобраться достаточно ли она безумна, чтобы быть корректной». Действительно, корректными были предположения Планка, Эйнштейна, Бора, чьи научные теории в то время также казались достаточно безумными.

После установления строения атома и экспериментального подтверждения факта, что выделение энергии вызвано переходом электронов с одного уровня на другой, излучение энергии квантами воспринималось бы как вполне очевидное. Если бы открытия Планка были сделаны после открытий Резерфорда и Бора строения атома и объяснения линейчатости спектра атома водорода, то последующее открытие Планка и объяснение Эйнштейном фотоэффекта не вызвали бы желание коренного пересмотра существующих взглядов, а излучение энергии в виде квантов не связывали бы с волновыми свойствами частиц. И, действительно, основная логика в предположении о наличии волновых свойств частиц была следующей: свет (электромагнитные колебания) имеет те же свойства, что и частицы (Планк, Эйнштейн). *Почему же электрон не может обладать волновыми свойствами?*

Если $E = mc^2$ и $\Delta E = h\nu$ (уравнения Эйнштейна), то почему нельзя записать совместно $\Delta E = h\nu = m\nu^2$, где $m$ и $\nu$ – масса и скорость микрочастицы (электрона)?

И это был только теоретический вопрос. Однако когда эксперименты Дэвиссона и Джермера количественно совпали с теоретическим предположением, подтвердив его корректность, оно приобрело очертания теории.

Однако давайте внимательно посмотрим на эксперименты Дэвиссона и Джермера даже не с позиций сегодняшнего уровня знаний. В 1895 г. В. Рентген обнаружил, что в процессе взаимодействия пучка электронов с телами образуются лучи, названные им Х-лучами. В 1912 г. Г. Мозли обнаружил зависимость между частотой рентгеновского излучения и порядковым номером элемента. Например, характеристические длины волн рентгеновского излучения для никеля составляли $1{,}35\cdot10^{-8}$ и $1{,}43\cdot10^{-8}$ $см^{-1}$. Дэвиссон и Джермер направляли пучок электронов на кристалл и исследовали свойства лучей, отраженных от кристалла. Эти отраженные лучи порождали интерференционную картину, весьма похожую на картину при облучении кристалла рентгеновскими лучами. Эти опыты явились основным доказательством наличия у частиц волновых свойств.

Однако ни тогда, ни позднее никто не учитывал и экспериментально не проверил

влияние электромагнитных лучей, сопровождающих поток электронов, на окончательный результат.

При взаимодействии микрочастиц с материальными телами возникает электромагнитное излучение (что известно со времени Рентгена) с энергией, близкой к энергии потока электронов, вызывающего это излучение. Если влияние этого электромагнитного излучения не были исследованы и обсуждены, то полученные результаты нельзя рассматривать как экспериментальное подтверждение наличия волновых свойств у частиц. А ведь более 30 лет отделяют эксперименты Дэвиссона и Джермера от открытия Рентгена. Опыты Рентгена описаны во всех учебниках, тогда как в работах Дэвиссона и Джермера об исследовании влияния возникающего электромагнитного излучения на результаты эксперимента даже не упоминается. Этот трудно объяснить. Несомненно, в оправдание Дэвиссона и Джермера следует отметить, что нам потребовалось очень много лет, чтобы понять ошибку, допущенную ими при обработке экспериментальных данных. Для того чтобы понять суть их ошибки необходимо было пройти длинный путь для успешного решения в первую очередь проблем химической связи и химических превращений, прежде чем усомниться в корректности экспериментов, выполненных Дэвиссоном и Джермером.

В наших предыдущих работах (1982–1986 гг.) мы показали, что, как правило, артефакты не обсуждаются в экспериментах, выполняемых после создания соответствующей теории, чтобы можно было бы количественно подтвердить теоретические выводы. Так, эксперименты Дэвиссона и Джермера, идентичны экспериментам Эддингтона, выполненным с целью проверить некоторые положения теории относительности. В опытах Эддингтона также не учитывалось и даже не обсуждалось влияние плазмы, которая окружает солнце, на угол отклонения луча звезды.

Однако вернемся снова к теории Де Бройля и подтверждавшим ее экспериментам. Сама по себе теоретическая предпосылка базировалась только на несомненной аналогии, или, точнее, на вопросе: *А почему нет?* Вопрос этот не имел логического продолжения. Действительно, если частицы обладают волновыми свойствами, то какова природа этих волн? Этот вопрос возник только после того, как были выполнены соответствующие эксперименты. После долгой дискуссии весьма нелогичная интерпретация этого явления была все же принята. М. Борн предположил, что существуют так называемые *волны вероятности,* т.е. другое нефизическое явление (комментарий авторов). На этой стадии, наверное, следовало бы, и вернуться к началу возникновения идеи частицы-волны. Но объяснение Борна (лауреат Нобелевской премии по физике) было принято и включено во все учебники, его объяснение укрепилось в умах ученых. Вопрос был снят с повестки дня и более никогда не поднимался.

А ответ на него даже в то время фактически лежал на поверхности.

Еще в экспериментах Рентгена было показано, что поток электронов всегда сопровождается электромагнитным излучением, которое само по себе может давать интерференционную картину. Кроме того, оно может возникнуть в результате того, что поток электронов, сопровождаемый электромагнитной радиацией, сам превращается в электронные волны. Следуя этой логике, можно сделать вывод, что волновые явления, прежде всего интерференция, связаны главным образом, с электромагнитным излучением, неизбежно сопровождающим поток электронов с момента его зарождения. Это излучение возникает, когда электроны изменяют направление движения или скорость, и когда они сталкиваются с любыми материальными объектами (стенка, экран, молекулы газа, решетка кристалла, предназначенная для наблюдения интерференции и т.п.)

Даже сегодня необходимо отметить, что мы все еще находимся под гипнозом. *Может быт, волновые свойства частиц в действительности существуют, и нужно только устранить или оценить влияние электромагнитного излучения, сопровождающего электронный поток?*

Д.Д. Томпсон использовал постоянное электрическое или магнитное поля для отделения электронов от γ-лучей. Однако такое разделение в данном случае невозможно, поскольку поток электронов всегда будет сопровождаться γ-излучением, как это было отмечено выше. Было бы легче всего отказаться, по крайней мере, на время, от гипотезы о волновых свойствах частиц (эта гипотеза фактически построена ни на чем и отказ от нее не потрясет основы науки); подтверждающий эту гипотезу эксперимент основан на ошибке. После этого было бы разумно посмотреть, что именно объясняет гипотеза о волновых свойствах частиц, и как можно описать химическую связь и химические реакции, не вовлекая в это объяснение волновые свойства частиц.

Теория о том, что электрон является и волной, в настоящее время не подтверждается ни теоретически, ни экспериментально. Все работы, опубликованные после 1925 г. не проясняли следующие вопросы. *Что определяет природу волн микрочастиц, какова их частота, амплитуда и т.д.? Почему, если эти волновые свойства все же существуют, они зависят только от массы частиц и не зависят от их заряда?*

Трудно представить, что свойства, связанные с массой электрона, определяют его волновые свойства. Следует отметить, что введение нового понятия, например, «микрочастицы обладают волновыми свойствами», полезно, если оно помогает объяснению целой группы фундаментальных явлений, как это было с геном

и т.д. Дальнейшее развитие науки установит, есть ли в этом глубокий смысл или же введение ее было просто ошибкой.

До недавнего времени, начиная с 1980-х гг., научный мир был уверен, что химические явления могут быть объяснены только в предположении наличия у электрона волновых свойств. Более того, приближенный метод решения уравнения Шредингера сильно приблизил результаты расчета к экспериментальным данным. Например, при расчете энергии связи в молекуле водорода расхождение наблюдалось только в шестой значащей цифре. Все это подтверждало волновые свойства электрона (предположение о наличии которых и привело к появлению уравнения Шредингера) и позволило не только объяснить многие явления, но и гораздо более точно выполнить расчеты, которые фантастически совпали с результатами экспериментов.

В 1980–1990 гг. было доказано, что многие химические явления (химическая связь, реакции) могут быть объяснены на количественном и полуколичественном уровнях без привлечения волновых свойств частиц. В это же время была доказана некорректность квантово-химических расчетов. Все это позволило исключить наиболее общие аргументы, использовавшиеся для доказательства корректности и необходимости введения термина *волна-частица.* Эксперименты, выполненные за последние более чем 80 лет (с 1925 г.) позволили на феноменологическом уровне глубже понять связь между γ-излучением и потоком электронов. Было показано экспериментально, что γ-излучение ($\lambda = 10^{-10}$ м) возбуждает глубоко лежащие электроны, которые в свою очередь могут генерировать поток электронов, или, возвращаясь на внутренние слои, с которых они были удалены, порождать рентгеновское излучение. Поток электронов (имеющий такую же энергию, что и γ-лучи) выталкивает электроны из атома, образуя таким образом новый электронный поток или γ-излучение с той же энергией. Использование электронного пучка для выталкивания электронов находит широкое применение в масс-спектрографическом эксперименте. Исследование спектров излучения, появляющихся в результате возвращения электронов на их исходный уровень, широко используется для спектрального анализа различных веществ.

Некоторые специалисты предполагают, что волновые свойства электронов ограничивают возможность использования электронной микроскопии. Однако разрешающая способность современных электронных микроскопов не превышает 10 Å (1 нм). Если бы электрон действительно обладал волновыми свойствами, это можно было бы обнаружить при разрешении 1 Å. Как уже отмечалось, взаимодействие потока электронов с веществом инициирует как новый поток электронов, так и γ-излучение. Поэтому вторичное взаимодействие, по крайней мере γ-излучения с веществом и потоком электронов

(являющимся результатом первого взаимодействия) невозможно отличить или изолировать.

Столкновение свободных электронов с электронами, находящимися на соответствующих уровнях в атоме, вызывает γ-излучение, а с другими свободными электронами – их рассеяние. Дифракция (позволяющая предположить наличие волновых свойств электронов) было обнаружена при изучении свойств электромагнитного излучения. В соответствии со строением атома это явление представляет собой результат одного из вариантов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, т.е. с атомами. Объяснение явления дифракции электронов, подтверждающей их волновые свойства, требует предположить невозможное: прохождение потока электронов (отрицательно заряженных частиц) через атом (комбинацию положительного заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов) сопровождается неким взаимодействием, протекающим по неизвестному закону природы, аналогичному законам взаимодействия вещества с электромагнитной радиацией. В то время как ожидаемые электростатические взаимодействия не наблюдаются. В качестве подтверждения корректности гипотез приводятся расчеты, объясняющие, почему не наблюдаются волновые свойства и изменение массы в повседневной жизни. Подобные «доказательства» обычно принимаются читателями за экспериментальные подтверждения корректности гипотез.

Ниже мы суммируем, что нового, по сравнению с ранее написанным нами в 1986 г., отмечается в этом разделе.

К 1995 г. нам стало ясно, что нет необходимости вводить *критерий истинности* для проверки общей ценности теории. *Теория представляет собой описание и объяснение явления, основанное на предшествующих знаниях и подтвержденное экспериментально.* Роль эксперимента является решающей. Это основа любой феноменологической теории, которая либо подтверждает, либо отвергает заключения, полученные на моделях. Кроме того, эксперимент дает количественные данные.

Как можно развить успех в разрешении большинства специфических проблем, в первую очередь проблемы исключения массы как дополнительного, независимого понятия (помимо заряда)? Можно предположить, что если бы Ньютон знал о строении атома и зарядах то, что известно в настоящее время, он, несомненно, объяснил бы инерцию и гравитацию как проявление электрических сил, и ему не потребовалось бы введение новых понятий. Действительно, наши знания относительно свойств движущихся зарядов, строения атомов и молекул, потенциала ионизации и химической связи позволяют количественно сравнить поведение нейтральных масс (инерционное и гравитационное) и поведение заряженных (не нейтральных) тел. Предположение о нейтральности макротел, принятое в физике ранее при описании законов инерции и гравитации, с современных

позиций представляется в лучшем случае необоснованным. Этот факт был осознан нами еще в 1986 г.

Сегодня существует конструктивная идея относительно сравнения двух возможных направлений в разрешении проблемы исключения массы, как дополнительного понятия. Традиционная тенденция состоит в попытке связать все виды взаимодействий, в том числе, взаимодействие массы и заряда. Эти попытки сопровождаются введением новых сущностей гипотез и измерений (обменные силы, теория струн, 4 – 10 мерное пространство). Даже если бы эти попытки оказались успешными, уйти от вопроса о силах, связывающих массу и заряд, все равно не удается.

В противовес этой тенденции нами предлагается другой подход, согласно которому *взаимодействие масс есть просто взаимодействие зарядов.*

Далее, мы добились определенного прогресса в решении проблемы световых квантов и волновых свойств микрочастиц. Природа световых квантов казалась непостижимой в рамках знаний, доступных в период возникновения проблемы ультрафиолетового излучения и фотоэффекта. Если мы осознаем, что эксперименты, выполненные Рентгеном, Круксом и Резерфордом, и их интерпретация Бором помогли объяснить физическую природу электромагнитного излучения, то выделение излучения порциями является прямым следствием их открытий. Действительно, если переход заряженных частиц с одного колебательного уровня на другой порождает электромагнитное излучение, то эмиссия этого излучения должна происходить порционно, поскольку последняя связана с изменением энергии соответствующих заряженных частиц.

Природа радиационных волн может быть объяснена взаимодействием атомов с не связанными с ними заряженными частицами, окружающими тела. Вполне вероятно, что электроны в атомах, поглощая энергию, переходят соответственно на более высокий энергетический уровень, что приводит к вытеснению электронов из внешнего слоя и их переходу в окружающее непрерывное облако, состоящее из положительно и отрицательно заряженных микрочастиц. Аналогичен и обратный процесс: возвращение электронов на свободные места, что снова приводит к возникновению соответствующих колебаний.

Гипотеза Де Бройля относительно волновых свойств микрочастиц, как уже отмечалось, была безосновательна, а экспериментальное подтверждение ошибочным. Поэтому сегодня абсолютно беспочвенно предполагать наличие волновых свойств у микрочастиц. Фактом, подтверждающим это, являются опыты Е. Марсдена (ученика Резерфорда). Они заключались в подсчете количества α-частиц, круто менявших свою траекторию при пропускании их потока через золотую фольгу. Эти эксперименты показали, что диаметр атомарного ядра золота составляет менее $10^{-12}$ см. Теперь

установлено, что диаметр ядра атома золота равен $10^{-13}$ см, т.е. расхождение составило менее одного порядка. В этих опытах α-частицы рассматривались как обычные частицы. Если бы они обладали волновыми свойствами, то должны были бы огибать ядро атома, и, следовательно, было бы невозможно установить размеры атомного ядра.

На основании всего выше изложенного можно заключить, что есть все основания предположить отсутствие такого независимого понятия как *масса* и соответственно возможности взаимного перехода массы и энергии.

В рамках новых знаний о природе химической связи можно предположить, что не атом имеет планетарную структуру, а что мир планет и мир ядер имеют атомарную структуру. Действительно, сложись бы развитие науки по-другому, т.е. если бы исследования Резерфорда предшествовали открытиям Кеплера и Коперника, солнечная система рассматривалась бы как атомоподобная.

История анализа гипотез о внутриядерных силах показывает их схожесть с внутримолекулярными (межатомными) силами. Более того, гипотезы о внутримолекулярных силах взаимодействия часто просто копировались. И никогда не было попыток объяснить механизм высвобождения энергии в процессе внутриядерных превращений. Казалось легче предположить, что часть ядерной массы просто переходит в энергию. Как просто!

Помимо введения *обменного взаимодействия,* дополнительно введено понятие о *сильном и слабом внутриядерных взаимодействиях.* Иногда это объяснялось с помощью обменных сил. Это еще один пример того, как на один вопрос отвечали другим. И это считалось приемлемым, хотя введение нового неизвестного понятия (которое не основывалось на логике) не проясняло, а только запутывало общую картину.

Целью науки является установление причинно-следственных связей. Если имеется несколько сущностей, и эти сущности не связаны друг с другом, т.е. одна из них не является следствием других (нет причинно-следственной связи), то немедленно появляются отдельные, независимые миры. Постепенно ученый мир пришел к идее о том, что структура атомного ядра аналогична структуре самого атома. Действительно, совсем недавно чаще говорилось о структуре ядра (структуре атома), чем о силах взаимодействия. Причиной этого послужила, по-видимому, дискредитация так называемого успеха в *понимании физической природы химической связи,* достигнутого в период победного марша квантовой химии.

Описанный выше путь установления физической (электрической) природы химической связи позволяет предположить существование обычных электростатических взаимодействий между положительно и отрицательно заряженными частицами внутри

ядер. Фактически это предположение уже было сформулировано в 1984–1986 гг. Дальнейшее развитие этой гипотезы связано с пониманием того, что простые электростатические взаимодействия в системе, подобной атому (где частицы с одним зарядом вращаются или колеблются относительно частиц с другим зарядом), описываются законами, сильно отличающимися от закона Кулона. По крайней мере, в первом приближении они кажутся парадоксальными с точки зрения простых электростатических описаний. До открытия природы химической связи таким же парадоксальным казался вопрос относительно насыщаемости связи, параболической зависимости энергии связи от зарядов связываемых ядер, зависимости энергии от расстояния между связываемыми ядрами. Все это вызывало у нас сомнение в том, что только простое взаимодействие движущихся зарядов может объяснить такие зависимости.

Предположение о том, что превращение ядер аналогично химическим реакциям, представляется очевидным.

Широко известные нейтронные цепные ядерные реакции подтверждают, что строение ядра аналогично строению самого атома.

*Каким же образом можно представить себе строение атомного ядра?*

Нейтроны и протоны связаны различными комбинациями электронов и позитронов, связь между которыми аналогична химической связи. Уравнение для расчета энергии ковалентной связи (уравнение (39)) не включает никаких иных параметров, кроме потенциала ионизации атома водорода и некоторых относительных (по отношению к потенциалу ионизации водорода) значений потенциалов ионизации других атомов. Поэтому оценка связи между субатомными частицами с помощью этого уравнения вполне возможна.

Теперь попробуем оценить энергию связи между субатомными частицами, по аналогии с молекулой водорода, только с учетом того, что расстояние электрона от ядра в субатомных частицах в $10^5$ раз меньше, чем в атоме водорода. Таким образом, радиус «атома» в этом случае будет $0{,}53 \cdot 10^{-5}$ Å, а потенциал ионизации соответственно в $10^5$ раз больше.

Значение $F$ в уравнении (39) определяется только зарядом ядра и числом электронов и в данном случае $F = 1{,}049$. Как и в случае образования химической связи, выделяющаяся энергия составляет примерно 20% от энергии ионизации и соответственно примерно в $0{,}2 \cdot 10^5$ выше энергии ионизации атома водорода. Если мы проанализируем конкретные данные и вообразим, что размеры субатомных частиц должны быть близки к размерам ядра, т.е. в $10^5$ раз меньше размера атома, то в результате реакции

$$_1H^2 + {}_1H^3 \rightarrow {}_2H^4 + {}_0n^1$$

можно ожидать, что выделяющаяся энергия тоже примерно в $10^5$ раз больше, чем в процессе образования молекулы водорода из двух атомов водорода. Это количество выделяемой энергии составит примерно $10^7$ кДж/моль. Такое значение энергии оказывается достаточно близким к оцениваемому в $10^8$ кДж/моль при ядерном синтезе этого типа (дефект массы).

По аналогии с химической связью зависимость энергии связи от массы ядра (в расчете на один нуклон) также проходит через максимум. Вопреки принятой теории (согласно которой выигрыш в энергии происходит благодаря переходу массы в энергию, механизм которого до сего времени неизвестен), наша гипотеза более адекватно объясняет электрическую природу выигрыша энергии. Если действительно эксперименты обнаруживают изменение массы ядра (дефект массы), то в рамках генеральной концепции, развиваемой нами, объяснить это можно различной концентрацией положительного и отрицательного зарядов, возникающей в процессе образования межядерных связей.

Новые экспериментальные факты (квантованность света, дифракция электронов, внутриядерная энергия) объясняют качественно и полуколичественно в результате установления структуры и изучения свойств атомов и их ядер. Основная трудность, приводящая к путанице, состояла в том, что ученые пытались новые экспериментальные данные уложить в прокрустово ложе старых теоретических представлений, что требовало введения все новых принципов, постулатов и понятий. Примеры этого уже были описаны ранее: механическая аппроксимация химических реакций, оценка света как непрерывной волны, восприятие макротел нейтральными и массивными (не ажурными) и т.д. Если ученые перестанут объяснять новые экспериментальные сведения старыми теориями, они могут избежать не только введения новых дополнительных понятий (частица-волна, обменная энергия, сильные и слабые взаимодействия и т.п.), но и отказаться от применения  и некоторых старых, например, массы.

Революционные изменения XX века связаны не с переходом к микро- или макромиру, а с переходом от мира механического к миру электрическому. Оба понятия — свободные заряды и заряды, связанные с электрическими силами взаимодействия в микро- и макротелах в пространстве, — приводят нас в электрический мир, где тела перемещаются в трехмерном пространстве либо колебательно, либо поступательно, равномерно или с ускорением. В отличие от механического описания мира, в котором электрические взаимодействия рассматриваются как исключение, электрическое его описание обладает гораздо большим числом правдоподобных объяснений, не требующих постулирования каких-либо положений. Взаимодействие между электрически заряженными микрочастицами в действительности

может находиться в любой зависимости от расстояния между ними. Соответственно, энергия этого взаимодействия, определяемая только электрическими силами (даже без учета электромагнитных сил и энтропии), может иметь практически любое значение. Помимо обычного взаимодействия зарядов существует большое число других взаимодействий, наиболее важным из которых является электромагнитное. Поэтому объяснительные возможности экспериментальных открытий XIX и XX веков значительно шире возможностей, построенных на базе механических и электромеханических взаимодействий.

## *4.11. Отдельные дополнительные замечания*

Когда Бор объяснял планетарное строение атома, ему пришлось столкнуться с рядом трудностей. В первую очередь, с такой: почему электрон, движущийся с ускорением (положительным или отрицательным), не излучает энергии? Не найдя подходящего ответа, Бор просто постулировал этот факт, исходя из устойчивости атомной системы. А для расчета энергии атомарного водорода он постулировал квантованность углового момента количества движения электрона на орбите. Это и позволило ему рассчитать энергию атома водорода. А для того, чтобы объяснить спектр атомарного водорода, Бор ввел еще один постулат относительно условий перехода электрона с одной орбиты на другую в пределах одного атома.

Несмотря на введение этих трех постулатов (а фактически трех новых сущностей), которые немыслимы для любого теоретического построения, полученные расчетные значения энергии атома гелия и энергии связи в молекуле водорода отличались от экспериментальных соответственно на 6 и 50%, что потребовало введения новых постулатов. Именно поэтому гипотеза Де Бройля и эксперименты Дэвиссона и Джермера явились спасительными — они вывели представления Бора из постулатного тупика. Последний возник из-за того, что ученые не знали о том, что микрочастицы обладают волновыми свойствами. Теория Де Бройля и эксперименты Дэвиссона и Джермера появились в нужное время и в нужном месте, что и гарантировало их признание.

Небольшое лирическое отступление: общественное признание не говорит о корректности теории. Простота теории также не гарантирует быстрого общественного ее признания, скорее наоборот. Парадоксально, но факт: чем менее понятна концепция, тем скорее она проникает в общественное сознание. Людям нужны простые вещи, хотя сложные — более притягательны! Парадоксально, но факт: простота нужнее людям, но сложное понятней им.

Уравнение Шредингера, в конце концов, утвердило волновые свойства частиц в общественном сознании. Решение этого уравнения для атома водорода дало

результаты такие же, как были получены экспериментально для спектра и энергии атома водорода в основном энергетическом состоянии. Если, наконец, мы освободимся от эйфории времени революционных открытий, и попытаемся оценить реальность, а не вымысел или научную фантастику, то целостная картина представится гораздо более скромной. Первая часть этой картины: представления Планка–Эйнштейна, описанные в каждом учебнике. Планк получил уравнение, описывавшее спектр излучения абсолютно черного тела, и содержащее константу $h$. Эйнштейн показал, что для описания фотоэффекта и поглощения телами электромагнитного излучения можно использовать уравнение $E = h\nu$. Объяснение, предложенное Планком и Эйнштейном, служило резервным решением проблемы — найти математическое уравнение, которое описывало бы результаты эксперимента. Константа $h$ действительно была найдена из эксперимента.

Для объяснения спектра атома водорода Бор получил уравнение, которое прекрасно коррелировало с экспериментальными результатами И.Я. Бальмера, Т. Лаймана, Л.К. Пашена и др. Он предложил также модель атома водорода, находившуюся в согласии с его уравнением и в качественном соответствии с экспериментальными данными Резерфорда. Однако в отличие от Планка и Эйнштейна, Бор воспользовался всем этим как умный ученый. Как известно различие между умным и глупым ученым объясняют следующим образом. Оба ученых работают в одной и той же манере, они выполняют свои эксперименты, представляют их результаты в форме математических уравнений, т.е. в научной форме (большинство экспериментов детально описано в рамках существующих научных правил). Умные ученые, представляя результаты своих исследований, утверждают, что сначала они сделали соответствующее теоретическое предположение, сформулировали гипотезу, осуществили соответствующие расчеты, а уж потом проведенные эксперименты лишь подтвердили их теоретические изыскания.

В отличие от умных ученых, неумные описывают явления в хронологической последовательности, т.е. так, как они происходят в действительности. Бор развил этот прием еще дальше, изменив хронологическую последовательность в теоретической работе. Он ввел три постулата, которые не только ничего не добавляли к предшествующей науке, но и находились в противоречии с ней. Затем он использовал первый (умный) прием апробации его работы и провозгласил, что эксперимент находится в соответствии с теорией, что было и есть главным критерием общественного сознания в оценке справедливости теории.

## *4.12. Квантовая механика*

Термин квантовая механика объединил все объяснения физических явлений, открытых в XX веке: излучение света квантами и волновые свойства микрочастиц. История возникновения квантовой механики была описана в предыдущих разделах этой книги. На самом деле излучение света квантами объяснялось тем фактом, что возникновение световой волны связано с колебаниями частиц (электронов), которые, согласно законам колебательных систем, изменяют свою энергию квантами. Образование волн при вхождении электрона с высокой энергией в атом или в среду с заряженными частицами аналогично образованию волн, когда камень бросают в спокойную воду. Заключение же относительно волновых свойств микрочастиц основано как будет показано далее на недостаточно корректно обработанных экспериментах.

Главной причиной быстрого развития интерпретации различных физических и химических явлений на базе квантовой механики, как уже было показано применительно к квантовой химии, явилось следующее. Основным уравнением квантовой механики является уравнение Шредингера. Это уравнение имеет аналитическое решение в случае одиночной частицы. В случае микрочастиц невозможно выделить одну частицу и наблюдать или рассчитать ее взаимодействие со всеми остальными. Волновые свойства макрочастиц не могут быть обнаружены по той причине, что длина волны тела с большой массой слишком мала. Уже и сегодня даже известные ученые в этой области (например, П.-У. Ловдин) называют уравнение Шредингера приближенным, не уточняя, однако, что при этом имеется в виду. В случае уже двухэлектронных систем уравнений Шредингера не может быть решено аналитически.

Как уже было показано, приближенное решение уравнения Шредингера широко используется, поскольку позволяет со сколь угодной точностью подогнать результаты расчета к результатам эксперимента. С точки зрения качественной интерпретации явления, квантовая механика бесполезна, поскольку волновые свойства частиц (физическая природа волн) не имеют физической сущности. Дальнейшее развитие квантовой механики делает уравнение Шредингера только более сложным (введение энтропийного члена и т.д.). Физическая сущность уравнения Шредингера остается неясной, а его усложнение не облегчит решение проблемы.

Мы уже обсуждали ранее, почему квантовая механика и ее раздел — квантовая химия — так легко вошли в сознание ученых XX столетия. Развитие науки представляет собой самоускоряющийся процесс. Применительно к квантовой химии этот процесс развивался следующим образом. Когда Бор создал модель атома и молекулы, он столкнулся с

определенными несоответствиями между результатами расчета и эксперимента. И, действительно, расчетная энергия связи в молекуле водорода оказалась вдвое меньше той, что экспериментально была найдена Лэнгмюром. Расчет энергия ионизации и спектров атомарного водорода совпали с результатами эксперимента с точностью +0,1%, в то время как расчет электронной энергии атомарного гелия отличался от экспериментально найденного на 6%.

Еще большее несоответствие наблюдалось при расчете спектра гелия, а спектры щелочных металлов и вообще не могли быть обсчитаны с помощью модели Бора. Модель Зоммерфельда и была предназначена как раз для их объяснения. Согласно этой модели, электроны вращаются не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам. Не вызывает сомнения, что если бы уравнение Шредингера (т.е. приблизительный метод определения энергии атома гелия и молекулярного водорода) не появилось в то время, то ученый мир вполне удовлетворился бы логикой такого типа. Теория Бора описывает энергию и спектр атомарного водорода. Логическое дополнение Зоммерфельда помогло объяснить спектры трехэлектронных атомов. Когда же число частиц увеличивается, теоретический расчет становится невозможным. Действительно до настоящего времени мы не можем решить задачу 3-х тел, но мы не сомневаемся в корректности классической механики.

Потребовалось более ста лет для понимания атомистической теории строения материи Дальтона, подтвержденной к тому же экспериментально, тогда как квантовая механика и теория относительности (которые остались непонятными и по сей день) нашли признание менее чем за 30 лет.

С точки зрения преподавателя введение в образовательный процесс квантовой механики и квантовой химии не имеет смысла по следующим соображениям. Физическая сущность (причинно-следственная связь) уравнений в этих теориях пришла ниоткуда и не подтверждена экспериментально. Эти теории оставались непонятными даже для их создателей. Математический аспект этих теорий преподается только на физических и физико-математических факультетах высших учебных заведений.

Нет сомнения, что будет продолжаться работа над этими теориями. Это дело ученых, раз они хотят тратить свое драгоценное достояние — время, энергию и жизнь на это. К сожалению, учащиеся не имеют права выбора. Поэтому общество должно чутко и точно следить за тем, чтобы необъяснимые, непонятные, некорректные теории не преподавались, по крайней мере, до тех пор, пока физическая суть этих теорий не будет понята хотя бы лауреатами Нобелевской премии в соответствующих областях знаний.

## *4.13. Еще раз о физике*

Понимание физической природы химической связи позволило нам продвинуться в понимании ряда других физических явлений. Основные проблемы, вставшие перед физикой в процессе ее развития в XX веке, были следующие.

1) Объединение взаимодействия масс и зарядов (создание единой теории поля).

2) Физическая природа внутримолекулярных и внутриядерных сил.

3) Интерпретация дифракции в экспериментах с микрочастицами.

Все эти проблемы были подробно рассмотрены в данной книге. Ниже мы попытаемся дать краткие ответы на перечисленные выше вопросы.

Экспериментальные данные, полученные после введения понятия о взаимодействии масс (гравитация и инерция), позволяют нам не рассматривать это взаимодействие как самостоятельное. Эти данные включали изучение строение атома, сродства атома к электрону и протону, определение потенциалов ионизации различных атомов. Поскольку электроны покидают нагретые тела значительно легче (т.е. с меньшей затратой энергии), чем протоны, не только отдельные атомы, но и в макротела в целом должны иметь избыток положительного заряда. Электроны, покинувшие нагретые тела, могут присоединяться к менее нагретым телам, создавая у них избыток отрицательного заряда. Прямым экспериментальным подтверждением существования избытка положительного или отрицательного заряда в макро- и микротелах (или, в общем, во всех телах, обладающих массой), является наличие заряда Солнца, Земли и всех микрочастиц. Обычные тела занимают некоторую промежуточную позицию в ряду: **космические тела - обычные тела - микрочастицы**.

Данные по измерению концентрации отрицательных зарядов в околоземном и космических пространствах дали возможность построить модель гравитационного взаимодействия. Согласно этой модели, гравитационное взаимодействие аналогично взаимодействию ядер в молекуле: положительно заряженные макротела притягиваются к электронным облакам, сконцентрированным между этими макротелами. Другая возможная модель предполагает обычное кулоновское взаимодействие положительно заряженного горячего тела с отрицательно заряженным холодным.

Наличие зарядов на макротелах и микрочастицах объясняет качественно наличие у этих тел инерционных свойств, поскольку, согласно классической электродинамике движение заряда с ускорением сопровождается электромагнитным излучением и для компенсации потерь энергии необходимо затратить дополнительную энергию.

Сравнение нашего подхода к объяснению физической сущности массы с другими говорит в пользу первого. Действительно, традиционный подход к взаимодействию масс

базировался исторически на механической стадии развития науки. На этой стадии физические тела считали электронейтральными. Поэтому притяжение тел друг к другу и их инерционные свойства объяснялись свойствами массы, которой обладают все тела. Логическим завершением механистического описания мира явилось создание теории относительности и квантовой механики. Согласно теории относительности масса тел резко увеличивается, когда их скорость приближается к скорости света, и переходит в энергию в результате внутриядерных превращений. В соответствии с квантовой механикой, импульс тел определяет длину волны, описываемой уравнением Де Бройля: $\lambda = h / (mv)$.

Если теория относительности описывает поведение массы тел по мере приближения их скорости к скорости света, то квантовая (волновая) механика описывает поведение микрочастиц. Традиционная механика описывает движение массивных тел при скоростях, много меньших скорости света. Невозможно не удивляться красоте и простоте механистического описания мира! Действительно, энергия и масса в таком описании объединены простым уравнением $E = mc^2$. Частицы обладают волновыми свойствами, излучение происходит порционно.

Все связи между важнейшими характеристиками механистического мира описываются простыми уравнениями. В случае появления более сложного уравнения (например, уравнение Шредингера) ему также пытаются придать простую форму ($H\psi = E\psi$). В рамках этой прекрасной и законченной сегодняшней картины мира мы фактически повторяем вековой давности историю механистической его интерпретации. В то время было много рассуждений относительно конца физики и возможности предсказывать все события на базе знаний об импульсе микрообъектов. В противовес этому в волновой механике считалось, что можно оценить лишь вероятность того или иного события, и это рассматривалось как большой прогресс. На самом деле идеи о завершенном описании мира остались; только раньше речь шла о событии как таковом, а теперь — о его вероятности.

Возникает несколько вопросов относительно принципиальной структуры такого мира. В основе интерпретации лежит масса, физическая природа которой неизвестна, по умолчанию, – это нейтральная и не структуированная (не имеющая атомного строения) материя. Мы знаем только, как ее измерить, и то, что она является коэффициентом пропорциональности между силой и ускорением ($F = ma$). Длина волны электрона (чьим важнейшим свойством является заряд) зависит от этого коэффициента и от скорости, с которой этот коэффициент движется.

Масса тела зависит от скорости его движения, при увеличении скорости масса

тела возрастает. Масса превращается в энергию, в ходе внутриядерных реакций, т.е. гипотеза Де Бройля, теория относительности и объяснение выделения огромного количества энергии в ходе внутриядерных превращений добавили к свойствам массы (гравитации и инерции), приписываемым ей Ньютоном, еще, по крайней мере, три независимых свойства – три новых сущностей, как будет показано дальше, без крайней необходимости. И всему этому не дается объяснения и даже не предлагается гипотез механизмов взаимодействий и превращений. В микротелах с измеренной массой покоя имеются и масса, и заряд, т.е. заряд неизменно связан с массой тела. Что же связывает массу и заряд? Масса обладает свойством инерции, она препятствует ускорению тела. Влияние среды, в которой находится тело (вода, воздух), на скорость и ускорение тела легко определяется экспериментально. Однако в цитируемой теории масса сама по себе обладает этими свойствами, без всякого влияния на нее со стороны других тел. Таким образом, это свойство самой массы. И особенно важно, что во всей механистической интерпретации мира не нашлось места для электромагнитного взаимодействия и электромагнитной энергии. В теории эти взаимодействия и энергия ни от чего не зависят. Проблему объединения электродинамического и механического взаимодействия Эйнштейн считал наиболее важной и именно над ней он работал последние 30 лет своей жизни.

С нашей точки зрения, описанная законченная картина механической интерпретации физических взаимодействий является фактически заключительным аккордом механического описания мира. То, что это только этап, а не финальная точка в развитии физики, ясно из всей истории развития этой науки.

Интерпретация закономерностей, наблюдаемых в природе (причинно-следственные связи), прошла через ряд стадий: религиозную, натурфилософскую и естественнонаучную. Переход от одной стадии познания к другой происходил эволюционно в течение многих столетий. Но на определенных этапах эволюции все три формы познания сосуществовали одновременно. Время от времени изменялось только число сторонников той или иной формы. На всех трех этапах познания мира, как правило, со временем уменьшалось количество сущностей, на основе которых и строилось объяснение. Так, в большинстве религий произошел переход от многобожья к единому Богу. И действительно, почему же, если все сделано или дано Богом, т.е. бог может все, то должно существовать много божеств, а не единый Бог? Люди создавали богов по своему образу и подобию.

Характерной особенностью религиозной интерпретации мира является тот факт, что начальная ее сущность — Бог — не может быть подтверждена экспериментально.

Натурфилософская стадия познания мира также прошла через использование многих исходных сущностей (вода, огонь, земля), которые позднее трансформировалось в философский атом. Таким образом, на каждой стадии познания при объяснении различных явлений люди стремились уменьшить число исходных сущностей.

Вернемся к естественнонаучной стадии познания мира. Известно, что объяснение явлений притяжения тел и инерции, сопровождающей взаимодействие масс, было введено Ньютоном. Ньютон представлял себе гравитацию как притяжение между массами, что объясняло небесную механику и падение тел на землю. Основная идея этой гипотезы состояла в предположении о наличии природных сил притяжения между телами, которые имеют визуально наблюдаемые объем и массу. Ньютон создал базу для описания мира как физического явления. В рамках его объяснения существование и перемещение масс под действием механических сил происходит во времени и в пространстве. Масса была введена как начальная сущность. Другими же исходными понятиями, связанными с понятием масса, были притяжение масс и инерционные свойства массы. Через всю историю развития науки (и в быту, в котором масса воспринималась как вес) термин «масса» был всегда одним из самых понимаемых, и никогда не требовалось объяснения его физической сущности. Масса — это то, что мы постоянно наблюдаем в нашей обыденной жизни, что вмещает в себя понятие «материя» и что воспринимается нами через наши ощущения. Уравнение Ньютона, согласно которому ускорение, которое приобретает тело под действием силы обратно пропорционально массе тела, представлялось очевидным.

Описание механической картины мира было завершено появлением теории относительности (согласно которой масса может превращаться в энергию и энергия переходит в массу при увеличении скорости тела по мере приближения тела к скорости света) и квантовой механики (согласно которой масса определяет волновые свойства). Во всех этих теориях свойства масс предстают как изначальные, независимые сущности, которые призваны координировать теорию и эксперимент.

Если сегодня суммировать все свойства массы, то общая картина будет выглядеть следующим образом. Есть некая сущность, физическая природа которой неизвестна. Ее численное значение определяется поведением тел без учета наличия заряженных частиц, чье взаимодействие электростатическое и электромагнитное на 20 - 30 порядков выше, чем взаимодействие масс. Эта сущность появилась в тот период истории развития естественной науки, когда ученые не знали ничего о строении материи или находились под воздействием неверных данных, т.е. были вооружены ошибочными знаниями.

Когда понятие масса было введено в науку, ее снабдили двумя свойствами:

притяжением и инерцией. Затем, в процессе развития интерпретации механических явлений, массе стали приписывать свойство переходить в энергию, как в механическую, так и в электродинамическую, и, наконец, определять волновые свойства частиц.

Согласно экспериментальным данным, неподвижные частицы, имеющие массу покоя, имеют заряд, и все заряженные частицы обладают массой. Сила притяжения между нейтральной массой  и зарядом намного больше всех известных сил, в том числе и межядерных т.к. экспериментально до сих пор не удалось отделить заряд от нейтральной массы.

Противоречия в механическом описании мира проявляются еще больше, если мы попытаемся количественно оценить переход массы в энергию. Согласно теории относительности, масса возрастает с увеличением скорости за счет расходования механической энергии. При аннигиляции частиц масса превращается в энергию электромагнитных колебаний. Когда образуется связь между ядрами, масса превращается в энергию неизвестной природы с мощным взаимодействием. Все это, вместе со свойствами массы, рассматривали как исчерпывающее описание физической интерпретации мира.

По нашему мнению, простое перечисление свойств массы, физическая сущность которой становится все более непонятной по мере развития науки, приводит к следующему логическому заключению. Масса была некоторой промежуточной сущностью, введенной на определенном этапе развития науки (т.е. на определенном этапе незнания), как философский атом, философский камень и т.п. Следовательно, теперь после установления атомно – молекулярного строения материи необходимо объяснить некоторые физические, в том числе механические, явления без использования этого понятия.

Помимо механических явлений существует множество электродинамических явлений, объясняемых в рамках электродинамики, где исходным физическим понятием является заряд. Согласно экспериментальным данным, заряд всегда связан с массой силой, природа и численное значение которой неизвестны.

Следующими фундаментальными задачами в познании природы является углубление понимания основных понятий и в первую очередь физического смысла массы и заряда, природы сил, связывающих массу и заряд, а также всех свойств, присвоенных массе и заряду при объяснении наблюдаемых физических явлений.

С нашей точки зрения, наиболее рациональным подходом к решению этих проблем при описании механических явлений и объяснении наблюдаемых закономерностей является электродинамический. Иными словами, для объяснения всех механических явлений следует использовать электродинамику. Аналогию с таким подходом можно увидеть в объяснении Периодического закона, который первоначально был сформулирован

Менделеевым следующим образом: Свойства элементов находятся в периодической зависимости от их *атомных весов (массы)*. В дальнейшем после выяснения строения атома было показано и объяснено, — *от заряда их ядер*. Реконструкция системы объяснений представляет собой длинный и сложный процесс. Первым этапом может быть качественное и полуколичественное объяснение, которое не должно быть противоречивым.

Следуя по пути электродинамического описания мира необходимо помимо явлений, объясняемых на базе таких понятий, как масса, гравитация, инерция, объяснить и те явления, которые описываются теориями относительности и квантовой механикой.

Рассмотрим несколько физических явлений (ранее описанных с использованием понятия массы и всех ей принадлежащих атрибутов) с позиций электродинамики. Основное отличие этого нового подхода от традиционного состоит в следующем. В традиционном подходе предполагается, что тела, как правило, нейтральны и обладают массой, которая характеризуется гравитацией, инерцией, зарядом, волновыми свойствами и может трансформироваться в энергию. Согласно нашему подходу, все тела и частицы (т.е. макро- и микротела) несут на себе избыток положительного или отрицательного заряда и не являются нейтральными. Следовательно, явления, которые ранее описывались с использованием понятия «масса» и ее сути, теперь должны описываться на основе понятия «заряд» и его сути.

### *4.13.1.Гравитация.*

Гравитация проявляется в притяжении тел друг к другу. Этим свойством объясняется взаимное притяжение планет и падение небесных тел на Землю.

В предыдущих наших публикация было показано, что гравитация, также как и нейтральная масса была введена на механической стадии объяснения мира. Говоря словами Маяковского, масса вошла в науку во времена Ньютона и остается в сознании современного общества « весомо, грубо, зримо, как в наши дни вошел водопровод, сработанный еще рабами Рима». После построения теории атомно – молекулярного строения материи, выяснения электрической природы химической связи (выяснение возможности притяжения между одноименными зарядами), изучения строения атмосферы и состава космических лучей, определение заряда планет и выяснения того факта, все микро и макро тела несут электрический заряд и, что электрические взаимодействия в атоме более чем на сорок порядков превышают массовые, дальнейшее оставление гравитации (силы притяжения между нейтральными массами) как одной из исходных сущностей в построении картины мира является не корректным.

Еще раз кратко повторим, что является основанием для этого вывода. Основанием для этого вывода являются экспериментальные результаты, полученные после того, как эта сущность – притяжение между нейтральными массами была введена И. Ньютоном в систему объяснений, как исходная сущность. За 300 лет, прошедшие с того времени, экспериментально было доказано, что материя состоит из зарядов, а не из нейтральной массы. Было установлено, что заряд имитирует свойства присвоенные массе Ньютоном (гравитации и инерции) и свойства, приписываемые ей Эйнштейном (переход массы в энергию) и Де Бройлем (масса определяет длину волны движущейся частицы). Было установлено, что все микро и макро тела, обладающие гравитацией и инерцией, несут заряд. Так, например, было определено, что отрицательный заряд Земли составляет более $5*10^5$ кулон и что микрочастицы, имеющие массу покоя заряжены. Было показано, что Земля окружена облаками, состоящими из протонов, электронов ионизированных и неионизированных, по- разному возбужденных и невозбужденных молекул, являющимися системами, состоящими из зарядов. Эффективный заряд (заряд, определяющий их гравитационные и инерциальные свойства) таких систем, как Земля и окружающая ее атмосфера, зависит от композиции зарядов (расстояний между зарядами и геометрии их расположения) и определяется согласно электростатическим законом их зарядов суперпозицией.

«Напряженность поля системы зарядов равна векторной сумме напряженностей полей, которые создавал бы каждый из зарядов системы в отдельности» (см. И.В Савельев кн.2 стр.19). Суммарный эффективный заряд атмосферы является положительным. Земля с атмосферой представляет собой систему, в которой относительно более концентрированный в пространстве и менее подвижный заряд (в данном случае отрицательный) окружен менее концентрированным и более подвижным положительным зарядом, т.е. систему организационно аналогичную атомной.

Сама идея, что гравитация объясняется электростатикой, дискутируется в научной литературе со времен Ньютона. Продолжительность дискуссии (около 300 лет) ставит под сомнение высказывания приписываемые Планку и Эйнштейну. Согласно смыслу этих высказываний, в науке никогда новые теории не побеждали старые, просто умирали защитники старых теорий. В течение последних 50 лет наблюдается даже обострение этих дискуссий. Количество участников дискуссии с обеих сторон увеличивается в геометрической прогрессии. Одно из последних обострений дискуссии связано с именами Эммануила Великовского (Im. Velikovsky) (электродинамическое объяснение гравитации) и Карла Сагана (против объяснения Великовского). Сайт Electrogravitics Reference List уже в 1996 году включал более чем 100 работ. Желающему более детально ознакомиться и

оценить аргументацию дискутирующих сторон мы рекомендуем обратиться к переписке Эйнштейна и Великовского в 50-х годах http://www.varchive.org/cor/einstein/520826ve.htm и посмотреть сайт http://www.varchive.org/ce/cosmos.htm.

Мы заинтересовались этим вопросом в 80–х годах. На первом этапе рассмотрение экспериментальных данных, перечисленных выше и полученных после того, как И.Ньютон предположил существование гравитационных сил, привело нас к выводу, что без оценки влияния зарядов, которые присутствуют во всех материальных телах, и которые имитируют свойства гравитации и инерции нельзя говорить при обсуждении небесной механики о существовании дополнительной к зарядам и их взаимодействию такой сущности, как нейтральная масса, обладающая идентичными свойствами. Этот вывод подкреплялся широко используемым нами приемом, который заключается в ответе на риторический вопрос: Предположил бы Ньютон дополнительную к электрическим взаимодействиям новые взаимодействия и добавил ли бы он к заряженной материи новую сущность незаряженную материю, если бы ему надо было объяснить небесную механику и падение тел на землю в 20 – м веке?

Осторожность нашего подхода к проблеме существования гравитационных сил на первом этапе, как мы поняли только сейчас, объяснялась, прежде всего, верой в авторитеты и в теории, в которых теоретические расчеты, не только совпадали с известными экспериментальными данными, но и позволяли открывать новые планеты и уверенностью в неполноте наших знаний в области физики и полном незнании математики, на которой построена теория гравитации Эйнштейна. Кроме того, мы находились под гипнозом и ряда господствующих в двадцатом веке парадигм типа: В науке столько науки, сколько в ней математики. Основным критерием корректности теории является количественное совпадение предсказанного теорией в результате расчета результата эксперимента.

Корректность теории гравитации подтверждалась обнаружением планеты Нептун в том месте, где она должна была быть согласно теоретическим расчетам Леверье (Франция) и Адамса (Англия) в 1845 году, и предсказанием затмений. Корректность теории гравитации Эйнштейна и существование независимой сущности – нейтральной массы подтверждались дефектом массы при образовании внутриядерных связей и огромным выделением энергии в ходе ядерных реакций. За 20 лет работы нам удалось предложить качественные и полуколичественные электродинамические объяснения практически всех явлений для объяснения, которых привлекалась нейтральная масса и ее свойства: гравитация и инерция. Из переписки Великовского и Эйнштейна и книги Чарли Джинеталя (Carl Sagan & Immanuel Velikovsky 1995) мы узнали, что даже расчеты

Леверье и Адамса являлись некорректными и что затмения предсказывались верно при господстве в науке Птоломеевской теории Солнечной системы.

Анализ первичного экспериментального материала и его математической обработки привел нас к выводу, о корректности широко известных высказываний, дополнить некоторые из них и предложить новые. На основании нашего опыта в решении очередных вопросов возникших в ходе развития науки мы пришли к выводам: Что, действительно, как нет ничего более доказательного, чем эксперимент, так и нет ничего более сомнительного в системе доказательств, чем эксперимент и его обработка и объяснение. Что в науке столько науки, сколько в ней науки (в физике физики, в химии химии и т.д.). Что, не только нельзя вводить в науку новых сущностей без крайней необходимости (правило бритвы Окамы), но и при крайней необходимости тоже. Основной целью науки является объяснение большего количества явлений меньшим количеством экспериментально проверяемых исходных сущностей. Что, действительно, если ученый (человек, ищущий ответы на очередные парадоксальные вопросы, возникшие в ходе развития науки) не может объяснить ученику 10 класса, чем он занимается, это значит, что он не ученый, шарлатан.

Что, действительно, «...науки, которые не родились из эксперимента, этой основы всех познаний, бесполезны и полны заблуждений» Леонардо да Винчи. Что практически отсутствует граница между Верой и Сознанием. Для восприятия новых идей после ознакомления и сознательного понимания их корректности с ними (с этими идеями) надо переспать не одну ночь (лучше севернее полярного круга), для того, чтобы поверить в их корректность.

Теперь, если вернуться непосредственно к электрическому объяснению гравитации, следует еще раз проанализировать какие еще объективные обстоятельства, кроме перечисленных выше, мешали по нашему мнению принятию этого объяснения гравитации. В настоящее время нам представляется, что основной объективной причиной было отсутствие во всех просмотренных нами работах хотя бы полуколичественной оценки этого объяснения. Во всех рассмотренных нами работах, включая и наши предыдущие сообщения, оценка влияния электрических взаимодействий в лучшем случае ограничивалась сравнением электрических и массовых взаимодействий между электронами и между электроном и протоном в атоме. Значение $10^{46}$ и $10^{40}$ действительно завораживали и представлялись достаточно убедительными, по крайней мере, для необходимости учета этого взаимодействия в небесной механике. После нахождения в литературе отрицательного заряда Земли ($-3*10^{6}$ кулона) мы рассчитали, каким должен быть заряд Солнца, чтобы его сила взаимодействия с Землей была бы соизмерима с

гравитационным притяжением этих небесных тел, имеющих массу $2*10^{30}$ и $6*10^{24}$ кг Солнца и Земли, соответственно. Рассчитанный заряд Солнца составил $3*10^{29}$ кулон. Неожиданно большая величина рассчитанного заряда повергла нас, как сторонников электрического объяснения гравитации, в уныние, несмотря на все перечисленные за, изложенные выше, включающие, в том числе наш, как казалось убийственный аргумент – если бы Ньютон знал.

Чтобы окончательно убедится в необъяснимо большой величине рассчитанного заряда Солнца и, соответственно, некорректности электрического объяснения гравитации, чтобы окончательно добить это объяснение, мы решили оценить, на сколько больше электронов, чем протонов должно улететь с Солнца для того, чтобы оно приобрело заряд $3*10^{29}$ кулон. Согласно расчету эта величина составила $10^{48}$ электронов, т.е. трудно вообразимую цифру, по первому впечатлению, превышающему общее количество электронов на Солнце. Чтобы в этом убедится, мы рассчитали общее количество электронов, которое имеет Солнце, состоящее в основном из ионизированных атомов водорода и весящее $3*10^{30}$кг. Эта величина составила 1, $2*10^{57}$электронов. Т.е. оказалось, что для того, чтобы Солнце приобрело заряд $3*10^{29}$ кулон обеспечивающее силу притяжения Земли, соизмеримую с силой гравитации, Солнцу, достаточно потерять лишь на $10^{-7}$% от имеющегося у него количества электронов, что представляется вполне достижимой величиной.

Скорость движения электронов на поверхности (в короне) Солнца оценивается в научной литературе сотнями тысяч километров в секунду, а скорость протонов сотнями километров в секунду. Вторая космическая скорость, рассчитанная для Солнца в рамках принятой теории гравитации, равна 618 км/сек. В рамках теории гравитации все тела и частицы, имеющие скорость большую, должны покинуть Солнце и улететь в космос и, соответственно, наличие на Солнце электронов, двигающихся со скоростью более чем на четыре порядка ($>10^4$), превышающую вторую космическую, позволяет говорить в рамках теории гравитации, что кроме сил гравитации на электроны короны Солнца действуют силы электростатического притяжения.

Соотношение скоростей ($>10^4$), по уравнениям, описанным в учебниках, (см. например, И.В. Савельев кн.1 стр.250) позволяет оценить соотношение между электростатическим и гравитационным взаимодействием и заряд Солнца. Рассчитанное соотношение сил электростатическое/гравитационное составило более 100 (даже без учета электромагнитного взаимодействия) и положительный заряд Солнца, обеспечивающий это соотношение, равен $3*10^{31}$кулонов. Причем, ясно происхождение этого заряда. Электроны быстрей улетали, чем протоны с только что родившегося нейтрального

Солнца. Этот процесс продолжался до тех пор, пока положительный заряд Солнца не достиг величины, при которой скорости удаления электронов и протонов сравнялись. Это объяснение имеет силу только в контексте всех предыдущих объяснений, в которых явления, ранее рассматриваемые в науке на основании принятия нейтральной массы как исходной сущности, были осуществлены без привлечения последней.

Электростатическое объяснение гравитации позволяет разрешить следующие парадоксы:

1. Почему скорость протонов в короне Солнца в несколько раз меньше второй космической.

2. Почему согласно расчетам, с учетом только гравитационного взаимодействия, рассчитанный удельный вес Солнечного вещества всего в три раза меньше удельного веса Земли, хотя оно состоит из водорода (93%) и гелия (7%) нагретых до миллионов градусов.

3. Почему концентрации протонов и электронов в солнечном ветре близки по величине.

### *4.13.2.Инерция*

Инерциальные свойства нейтральной массы являлись, как и ее гравитационные свойства, свойствами самой нейтральной массы, которые были введены в науку одновременно с массой в механический период развития науки. В отличие от механической массы электромагнитная масса не является новой сущностью т.к. ее инерциальные свойства (препятствие разгону заряженной частицы и ее торможению) объясняются причинно - следственными связями выявленными (открытыми) при изучении электродинамических явлений, например при изучении явления (открытия) электромагнитной индукции обнаруженного Фарадеем в 1861году. Согласно Соловьеву (С. Т.2 стр.215) «Фарадей обнаружил, что в замкнутом контуре при изменении потока магнитной индукции через поверхность, ограниченную этим контуром, возникает электрический ток. Это явление называют электромагнитной индукцией, а возникающий ток – индукционным».

С другой стороны согласно учебнику «(С. стр.224) электрический ток, текущий в любом контуре, создает пронизывающий этот контур магнитный поток. При изменениях силы тока изменяется также и магнитный поток, вследствие чего в контуре индуцируется э. д. с. Это явление называется самоиндукция» Результаты исследования явления самоиндукции были обобщены Ленцем в виде правил, которые были названы правилами Ленца. Согласно этим правилам индукционный ток всегда направлен так, чтобы

противодействовать причине, его вызывающей. Интересно отметить, что аналогично формулируются и принцип Лее Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие, положение равновесия смещается в такую сторону, чтобы противодействовать эффекту этого воздействия. Но это так, просто к слову пришлось.

Электрический ток является потоком электронов. Изменение силы тока происходит при ускорении электронов, которое обусловливается увеличением э.д.с., т.е. согласно правилам Ленца индуцируемое э.д.с. будет препятствовать увеличению силы тока за счет уменьшения величины ускорения. В том случае, если сила электрического тока уменьшается, индуцируемое э.д.с. будет препятствовать его уменьшению. Данное объяснение является феноменологическим объяснением первого закона Ньютона.

В ходе ознакомления научной общественности с направлением наших работ и достигнутыми результатами мы убедились, что одним из факторов, определяющих их понимание слушателем, является контекст, в котором они излагаются. Т.е. когда мы начинали разговор, что мы в своих работах доказали, что массы (как ее понимали со времен Ньютона) не существует, то практически никаких других мыслей у собеседника не возникало, кроме того, что как бы поскорее прекратить разговор с этими сумасшедшими людьми. В том случае, если мы говорили, что наша работа заключается в решении очередных вопросов, возникших в ходе классического (традиционного) развития физики и химии, то в таком контексте мы находили понимание несоизмеримо чаще.

Наилучшего результата в понимании и принятии предлагаемых объяснений нам удавалось достигать, когда предлагалась логика, сложившаяся в ходе традиционного (классического) периода развития химии и физики. Традиционное развитие естественных наук происходило постадийно. На ранних стадиях происходило накопление фактического материала, в результате наблюдений и в ходе экспериментальной работы. На последующих стадиях проводилась систематизация фактического материала. После систематизации материала предлагались законы и правила. На последующих стадиях предлагались феноменологические и онтологические объяснения причинно - следственных связей. На этих стадиях выяснялся физический смысл изучаемых явлений. Т.е. законы и правила являются, не конечным результатом (конечной целью науки) а фундаментальным, но промежуточным этапом в развитии науки.

Т.е. когда мы говорили, что наша работа заключается в выяснении физического смысла физических законов: в первую очередь, трех законов Ньютона, в свете экспериментальных данных, полученных за последние 300 лет, механизма выделения огромного количества энергии при ядерных реакциях, выяснения физической сущности

массы и т.д., то в таком контексте мы находили понимание несоизмеримо чаще.

Часто в качестве примера нами при разговоре с химиками, как иллюстрация корректности традиционного (классического) подхода к конечному решению научных задач, приводится более подробно работа по выяснению физического смысла периодического закона и правил Льюиса.

В химии после открытия периодического закона (в рамках которого была предложена и систематизация химических элементов) и принятия научным сообществом правил Льюиса, основной очередной задачей стало выяснение физического смысла открытых законов и правил. Периодический закон, сформулированный Менделеевым в 1869г., выглядел следующим образом: свойства химических элементов не произвольны, а находятся в периодической зависимости от их атомной массы. В рамках основных научных парадигм, царивших в науке со времен Ньютона, этот закон выглядел совершенно парадоксально. Со времен Ньютона предполагалось, что химические связи и химические превращения обусловлены электрическими силами.

После открытия строения атома и выяснения того факта, что атомная масса сосредоточена в ядре атома, парадоксальность периодического закона еще больше возросла. В результате исследования потенциалов ионизации элементов было установлено, что ядра атомов окружены слоями электронов и, что электростатические взаимодействия между электронами и ядрами в $10^{40}$ раз превышают массовые. Согласно общепринятой концепции работы по формулировке периодического закона успешно завершились в результате работ Мозоли, который показал, «что заряд ядра, а не атомная масса, является важнейшим свойством элемента, определяющим его химические свойства» (см. Р.Дикерсон, Г.Грей, Дж.Хейт, Основные законы химии Т.1 стр.312).

После открытия Мозли очередными вопросами, на которые следовало искать ответы, должны были быть следующие: почему свойства элементов меняются периодически, когда его важнейшее свойство (заряд ядра) линейно возрастает, каким образом (каков механизм) влияния заряда ядра на химические и физические свойства элементов, почему периодичность изменения физических и химических свойств для второго и третьего периода 8 элементов, а основное химическое свойство элементов валентность во втором и третьем периоде имеет периодичность 4 элемента. Вместо поиска ответов на эти вопросы, основные силы научного сообщества согласно научной и учебной литературе после открытия Мозли были направлены на подтверждение (Менделеев бы сказал – укрепление) существования Периодического закона.

В ходе этих работ было доказано, что с ростом заряда ядра периодически изменяется первая энергия ионизации атома, количество электронов во внешнем слое

атома, радиус атома, валентность элемента по водороду, и практически все другие физические и химические свойства, не только самих элементов, но даже, например, их соединений с водородом и кислородом. Как известно, знаменитых ученых: Л. Нильсона, П. Лекок де Буободрана и К. Винклера, открывших, соответственно, скандий, галлий и германий, предсказанные Менделеевым на основании открытого им Периодического закона, Менделеев называл «Укрепителями» периодического закона, т.к. после их открытий уверенность в корректности периодического закона резко возросла. Периодический закон после всех перечисленных выше подтверждений его существования и корректности представлялся конечной химической сущностью, отделявшей химию от физики и не позволявшим, соответственно, свести химию, к физике. Т.е. традиции сложившиеся в химии после открытия Периодического закона, философские споры о редукционизме и, самое главное, парадоксальность этого закона, могут являться одним из возможных объяснений причин увлечения научным сообществом укреплением периодического закона, а не выяснением его физической сущности – физического смысла. С другой стороны, как ранее неоднократно указывалось, в период «квантово-механической эйфории» Декарт объявил, «... что физический смысл, всех химических законов выяснен в рамках квантовой механики и трудность заключается лишь в том, что строгое применение этих законов приводит к уравнениям настолько сложным, что их невозможно решить » Т.е., возвращение к вопросу о физическом смысле периодического закона стало возможным только, когда наступил период «квантовомеханического разочарования» Для нас это были 80 годы прошлого века.

Для выяснения физического смысла периодического закона нами были использованы те же самые экспериментальные данные, которые как указывалось выше, использовались для доказательства существования (укрепления) Периодического закона. Из перечисленных выше экспериментальных данных нами были отобраны свойства атомов, изменяющиеся периодически с ростом заряда ядра атомов. Этими свойствами являлись: первый потенциал ионизации атомов, радиус атомов и количество электронов во внесшем слое атомов. Периодичность изменения этих свойств атомов совпадала с периодичностью изменения химических и физических свойств элементов (например, для 2 и 3- го периода 8), что позволяло сделать вывод, что именно эти три свойства атомов определяют химические и физические свойства элементов.

Очередными вопросами на пути выяснения физического смысла Периодического закона на этом этапе стали следующие вопросы:

1)почему эти три свойства атомов меняются периодически?

2)На какие свойства элементов и, каким образом, (каков механизм) их влияния на

химические свойства элементов.

Феноменологическим ответом на первый вопрос являлись экспериментальные данные по энергии ионизации, которые показывали, что внутренние электронные слои всех элементов содержат одинаковое количество электронов (два в слое ближайшем к ядру и в остальных внутренних слоях восемь). Соответственно, с увеличением количества электронов в атомах, происходящее при увеличении заряда ядер, (количество электронов в атомах равно количеству протонов в ядре) приводит к тому, что количество электронов в верхнем слое атомов при линейном росте заряда ядер меняется периодически. Качественным объяснением одинокого количества электронов во внутренних слоях всех элементов является следующее объяснение: при увеличении заряда ядра атома на единицу протона с одновременным присоединением к нему электрона во внешний электронный слой происходит выигрыш энергии за счет приближения нового электрона к ядру атома (наибольший выигрыш в энергии происходит при вхождении нового электрона во внешний слой атома) и проигрыш энергии за счет приближения этого электрона к электронам, находящемся в атоме, прежде всего к электронам, находящемся во внешнем слое атома. Т.е. модель, предполагающая, что электроны, окружающие ядро, вращаются вокруг него по концентрическим окружностям, лежащим в одной плоскости, имеет аналитическое решение и рассмотрена в данной книге (см. раздел 1.7. Первое дополнение к G-теории химической связи). Согласно этой модели, например, к атому водорода электрон может присоединиться в существующий верхний слой, а к атому гелия электрон не присоединяется, что и наблюдается в эксперименте: сродство атома гелия к электрону имеет отрицательное значение.

Согласно расчету по модели, к атому, имеющему заряд ядра 3 ед. протона электрон присоединялся, но не в существующий верхний слой, а начинал образовывать новый верхний электронный слой, что также наблюдается в эксперименте. Сродство атома лития к электрону 0,6 еВ. Во всех расчетах по модели предполагалось, что электроны и ядра являются частицами, между которыми действуют силы Кулона. Количественное совпадение расчета с экспериментом являлось онтологическим (из первых принципов) объяснением физической природы слоистого строения атома и, соответственно, физической природы периодического изменения количества электронов во внешнем слое атомов, а также периодического изменения радиусов атомов и их энергии ионизации, зависящих согласно модели и эксперименту, от количества электронов во внешнем слое.

После выяснения физической природы периодического изменения количества электронов во внешнем слое настала очередь для ответа на вопрос, почему валентность

элементов второго и третьего периода меняется с периодом в четыре элемента, в то время как количество электронов в верхнем слое и зависящие от него свойства: первый потенциал ионизации и радиус атомов менялся с периодом в 8 элементов. Валентность является основным химическим свойством атома, определяющим, сколько атомов, например водорода, может присоединиться к данному атому. Правила Льюиса, согласно которым валентность атомов определяется количеством электронов, которое надо добавить к электронам, уже находящимся в верхнем слое, чтобы их суммарное количество составило 8 для элементов второго и третьего периода соблюдается более чем для 90% устойчивых соединений. Это говорило о том, что количество электронов в верхнем слое является, по крайней мере, одним из главных факторов, определяющих валентность атомов. Об этом же говорило и равенство, существующее между количеством электронов в верхнем слое и валентностью элементов первых четырех групп таблицы элементов. Ответить на вопрос, почему валентность элементов второго и третьего периода меняется с периодом в четыре элемента, в то время как количество электронов в верхнем слое и зависящие от него свойства: первый потенциал ионизации и радиус атомов менялся с периодом в 8 элементов, удалось в ходе выяснения причин аномальности ряда элементов, подробно описанного в разделе 1.7. Первое дополнение к G-meopuu химической связи данной книги.

Парадоксально, но факт, что выяснение физической сущности закона, являющееся очередной научной задачей, после открытия закона или правила, вызывает в научном и околонаучном сознании общества несоизмеримо меньший эмоциональный отклик по сравнению с реакцией общества на открытие закона или правила. Новым законам и правилам, обычно присваиваются имена ученых, сделавших эти открытия, а имена ученых, получивших экспериментальные данные, на основании которых удалось понять и объяснить физический смысл этих законов, и имена ученых, выяснивших физический смысл этих законов, как правило, менее популярны. Соотношение отношений людей к открытию законов и к ученым, сделавшим эти открытия и к выяснению физического смысла этих открытий и к ученым, сделавшим это (можно сказать закрытие) примерно такое же, как соотношение реакции зрительской аудитории на фокус иллюзиониста и его объяснение этого фокуса.

Ранее нами говорилось, что гипотезы, предполагавшие не Ньютоновское (главным образом электростатическое) объяснение гравитации появлялись со времени открытия закона Кулона. Аналогично после открытия Фарадеем законов индукции и построения атомно–молекулярной теории строения веществ были предложены электромагнитные

объяснения инерциальных свойств частиц. Эти объяснения, безусловно, уменьшали значение массы (ставили под сомнение) как основной сущности.

Однако, в это же время (300 лет после предложения Ньютоном своих законов) был открыт Периодический закон, согласно которому свойства элементов коррелируют с их атомной массой по парадоксальному периодическому закону.

В начале 20 –го века были предложены СТО и ОТО, в которых масса принималась как исходная сущность и объяснялась гравитация без привлечения электродинамики. Наиболее известным, парадоксальным и неожиданным выводом из предложенных теорий явилось уравнение

$$E = MC^2$$

Примерно в то же самое время Де Бройлем была сформулирована неожиданная гипотеза, предполагающая, что частицы, обладающие массой, имеют волновые свойства. Уравнение Де Бройля послужило основой создания волнового математического описания (Уравнения Шредингера) поведения микрочастиц.

Уравнение Эйнштейна

$$E = MC^2$$

было подтверждено полуколичественно экспериментально: взрыв атомной бомбы и количественно - дефект массы при образовании связи между нуклонами

Уравнение Де Бройля было подтверждено количественно в экспериментах Девиссона и Джермера.

Самое главное теория относительности и квантовая механика стали в общественном сознании одновременно знаменем и знамением 20 – го века.

На этом фоне, какие либо сомнения в реальности существования массы в 20 м веке не могли восприниматься и, соответственно, не воспринимались всерьез. До наших работ и до настоящего времени (2007г.) все гипотезы доказательства, и альтернативные объяснения и расчеты по электромагнитной природе массы в полном согласии с приведенными выше причинами, рассматривались и рассматриваются, как парадоксальные, занятные, под общим заголовком - это интересно, а не как фундаментальное научное направление исключения массы как сущности вообще. В начале наших работ (1982г) нам представлялось, что наши новые теории и гипотезы вызовут большой переполох в научном мире. Особенно мы ожидали энергичной реакции научного мира, после публикации на русском и английском языках Новой общей теории химической связи, химической кинетики и катализа. Само название книги казалось нам слишком вызывающим, мы реально просто боялись. Мы пошли на этот риск, т.к. к этому времени (1990г.) мы сами поверили в корректность наших объяснений основных

химических явлений и в некорректность квантовохимических объяснений и расчетов. Однако к этому времени у нас еще не хватало уверенности в афишировании пришедших нам в голову идей, касающихся физических проблем. В то же самое время, ни мы сами, ни эксперты (руководители этих направлений) в ходе обсуждения наших гипотез объяснений и предложений не видели и, соответственно, не делали каких либо существенных или конструктивных замечаний. Т.е. для того, чтобы хотя бы поставить под сомнение сам факт существования нейтральной массы, представлялось необходимым критическое обсуждение квантовой механики и теории относительности. А эти вопросы даже не затрагивались при выдвижении электродинамических объяснений инерциальных и гравитационных свойств массы.

Как указывалось выше, с точки зрения науки сама гипотеза об электромагнитной природе инерциальных свойств массы и дальнейшее развитие этой гипотезы, заключающееся в предположении, что причинно – следственные связи объясняются самоиндукцией, лежали на генеральном направлении развития науки – уменьшения количества исходных сущностей, необходимых для объяснения явлений.

Явление самоиндукции позволяет качественно объяснить одно из основных явлений, послуживших исходной точкой для появления преобразований Лоренца и СТО.

Экспериментально было установлено, что при повышении скорости электрона (особенно при приближении его скорости к скорости света) масса электрона возрастает.

Согласно Генри Бурс и Лойду Мотцу (Henry A. Boorse and Lloyd Motz The World of the Atom Vol.I pp.518 1966) для объяснения наблюдаемого явления Лоренцем была выдвинута гипотеза, предполагающая, что электрон сжимается (уплотняется) при приближении скорости его движения к скорости света. В дальнейшем он предположил, что собственное время электрона и его масса зависит от его скорости согласно уравнению, предложенному Лоренцем. Эйнштейн объяснил изменение массы в этих экспериментах в рамках СТО.

Эксперимент с электроном, в котором при изменении скорости меняется масса, является прямым доказательством электромагнитного происхождения массы. Это можно видеть при обратном подходе к науке во времени. Логика доказательства: после открытия индукции и самоиндукции мы предполагаем (гипотеза), что масса это самоиндукция. Величина э.д.с. самоиндукции возрастает с ростом магнитного поля создаваемого электроном при движении. Согласно Соловьеву (С. т.2 стр. 148) соотношение между электростатическими силами и магнитными силами движущегося заряда пропорционально отношению квадрата скорости движения заряда к квадрату скорости света. В экспериментах, в которых достигаемая скорость движения электрона

приближалась к скорости света, инерциальная масса при увеличении скорости электрона возрастала пропорционально отношению квадрата скорости к квадрату скорости света.

В 1966 году в третьем издании широко известных фейнмановских лекций по физике, читаемых им (Фейнманом) в Калифорнийском институте технологии, в главе Электромагнитная масса, на странице 28-12 можно прочесть следующее:

«Мы хотели бы подчеркнуть следующие моменты:

1) Электромагнитная теория предсказывает существование электромагнитной массы, однако не может предложить внутренне согласованную (внутренне непротиворечивую) теорию, тоже справедливо и для квантовой модификации электромагнитной теории,

2)имеются экспериментальные доказательства существования электромагнитных масс.

3)эти все массы могут составлять приблизительно массу электрона.

Т, е. мы можем, вернутся к первоначальной идее Лоренца, что вся масса электрона чисто электромагнитная, возможно, все 0,511МеВ, благодаря электродинамике. Так это, или не так, мы пока не можем сказать т.к. не имеем внутренне непротиворечивых теории»

Давайте, сравним эти объяснения с общепризнанными объяснениями, приводимыми во всех учебниках по физике. В учебниках масса введена как коэффициент между силой и ускорением или как коэффициент в уравнение импульса. Если по электродинамической массе есть экспериментальные доказательства ее существования, то по существованию материальной сущности (материи), не обладающей зарядом (материи, не включающей в себя никаких заряженных частиц), и обладающей свойствами: гравитации, инерции, способностью перехода в энергию, не только нет чистых экспериментов, т.е. экспериментов, учитывающих заряды, взаимодействующих тел или частиц, ни даже гипотез, предполагающих в настоящее время возможность такой дополнительной сущности, а не только, как у выше приведенных доказательств, существования электромагнитной массы, отсутствия разработанных внутренне непротиворечивых теорий.

Вряд ли найдется сегодня кто-либо желающий в сложившейся ситуации, даже предполагать, а тем более доказывать существование дополнительной к электромагнитной массе новой сущности.

### *4.13.3.Строение элементарных частиц.*

Согласно http://www.krugosvet.ru/articles/23/1002307/1002307a9.htm#1002307-L-115

«Главная задача фундаментального изучения материи состоит в том, чтобы как можно больше узнать обо всех возможных ее формах, т.е. установить, какие бывают элементарные частицы и каковы их свойства, объяснить, почему наша Вселенная содержит именно эти, а не другие разновидности частиц. В 1970-х годах возникла теория, в которой элементарные частицы считались состоящими из еще более фундаментальных «кирпичиков» материи – кварков. Сначала кварков было всего три, затем их стало 12, а чуть позже – 15. Как это часто бывало в прошлом с другими теориями материи, с каждым таким расширением списка частиц усиливалось подозрение, что теория кварков при всей ее привлекательности все же не является подлинно фундаментальной».

Исключение нейтральной массы из необходимых для построения теории строения материи исходных сущностей, доказательство того, что объекты микро и макромира в интервале 25 порядков по величине состоят из положительно и отрицательно заряженных частиц соединяемых между собой силами FиS позволяет по новому подойти к объяснению строения материи и теории элементарных частиц.

Логично предположить, что если способы организации материи одинаковы в интервале 25 порядков ($10^{12}$ — $10^{-13}$ см), то этот же способ организации материи наиболее вероятен и для частиц с радиусом меньше чем $10^{-13}$см. т.е. логично предположить, что все материальные частицы являются комбинациями положительно и отрицательно заряженных частиц, которые сами являются сложными, т.е. состоят из зарядов. Т.е. степень дробления материи и, соответственно, зарядов определяется только энергией, которую мы можем сообщить частицам. Так, например, как указывалось ранее, для разрыва молекул на атомы требуется энергия ≈5еВ, для отрыва электрона от атома водорода 13,6 еВ, а для разрыва связи между нуклонами ≈10 МэВ. Эффективный заряд (заряд, определяющий гравитационные и инерциальные свойства) систем, состоящих из зарядов, зависит от величины зарядов и от их композиции (расстояний между зарядами и геометрии их расположения) и определяется согласно электростатическим законам величиной зарядов и их суперпозицией. «Напряженность поля системы зарядов равна векторной сумме напряженностей полей, которые создавал бы каждый из зарядов системы в отдельности» (см. И.В Савельев кн.2 стр.19).

Как было показано при объяснении электронных спектров молекулы водорода, при сообщении энергии системам, состоящим из зарядов, меняется расстояние между зарядами и геометрия их расположения и, соответственно, меняется эффективный заряд

системы (частицы, состоящей из зарядов). Изменение эффективного заряда в свою очередь приводит к изменению инерциальных и гравитационных свойств частицы, которые определяются ее эффективным зарядом.

Обобщение данных по реакции электронной изомеризации, исключение нейтральной и неструктурированной нейтральной массы, как независимой сущности, выяснение наличия электромагнитной массы и ее зависимости от внутреннего строения систем, выяснение физической природы химической связи, нуклон – нуклонной и связи между космическими объектами – главное сравнительно пологого энергетического минимума в системах, обеспечивающее свободное движение кольца связывающих электронов вдоль связи без существенного изменения энергии молекулы, и изменения радиуса орбиты вращения связывающих электронов при возбуждении, как молекул, так и нуклон – нуклонных образований, предполагает при исследовании микрочастиц обнаружение огромного числа изомеров состоящих из одинаковых зарядов, но различающихся между собой по эффективному заряду микрочастиц.

Так, например, при возбуждении атома водорода на 10 Ев, расстояние между электроном и ядром увеличивается примерно в три раза. Время жизни этого электронного изомера составляет $10^{-13}$ сек., в то время как атом водорода в основном (невозбужденном состоянии) является устойчивой частицей. Энергетические спектры нуклонов, атомных ядер и молекул близки между собой. Т.е при возбуждении нуклонов, соответственно, на $10^{6}$еВ, электрон также будет удаляться от ядра, что по полной аналогии должно приводить к появлению короткоживущих изомеров, отличающихся от нуклонов в основном состоянии, не только по устойчивости, но и по эффективному заряду и, соответственно, по инерциальным свойствам, на основании которых рассчитывается масса частицы и придумываются квантовые числа.

В космических лучах, и фазотронах устойчивые в невозбужденном состоянии частицы являются возбужденными. В этих условиях возможно появление практически бесчисленного числа электронных, электрон – позитронных и электрон – ядерных изомеров различающихся по всем измеряемым параметрам: заряду, электромагнитной массе, времени жизни и т.д. Увеличения количества обнаруживаемых новых частиц следует ожидать по мере роста мощности ускорителей и повышения чувствительности приборов регистрирующих появление новых частиц. Это можно считать предсказанием, сделанным на основе экстраполяции теории, единообразно объясняющей силы (силы FиS) и строение веществ (комбинацией зарядов) в интервале размеров $10^{23}$ – $10^{-13}$ см и энергий 5еВ – 10 ГеВ, за пределами нижних границ по длинам и верхних границ по энергиям. В хорошем согласии с ожидаемым (в согласии с предсказанием), до настоящего времени

количество новых частиц, обнаруживаемых в ускорителях и в космических лучах, непрерывно возрастает с ростом мощности строящихся ускорителей, увеличения чувствительности приборов, их регистрирующих Обнаруживаемые частицы называются новыми элементарными частицами т.к. они отличаются от ранее известных по массе, времени жизни и заряду.

Согласно Савельеву (С. т.5 стр.340) для объяснения строения этих частиц и сил, между ними действующих, придумываются новые сущности, не имеющие физического содержания: спин, изотопический спин, странность, цвет, очарование; новые квантовые числа:Q, Y, S, «новые **законы** сохранения, часть которых являются **не точными**, а лишь приближенными (выделено авторами как новое научное понятие). Так, например, закон сохранения гиперзаряда Y (или странности S) выполняется в случае сильных и электромагнитных взаимодействий и нарушается в слабых взаимодействиях» (С. т.5, стр.352). Казалось бы, более чем достаточно, или как говорят в Америке enough is enough, можно вроде бы остановиться и, наконец, понять бесперспективность этих математических квантовомеханических подходов, бесперспективность этой математической ярмарки тщеславия, но этому направлению не видно конца. С периодом около 10 – 15 лет уже в течение более 70 лет на смену одним объяснениям (без критического обсуждения последних) приходят другие, основанные на других выдуманных сущностях. Общим между новыми и старыми сущностями является то, что и те и другие не имеют физического содержания.

Новый подход к объяснению строения материи и теории элементарных частиц является еще одной иллюстрацией применения и эффективности электродинамического подхода для объяснения физических и химических явлений. Ничем неограниченное деление положительных и отрицательных зарядов с сохранением при этом сложного строения получающихся при делении более мелких частиц и ничем неограниченное сближение этих более мелких частиц в пространстве при образовании более сложных частиц позволяет ответить на ряд не решенных фундаментальных вопросов.

Одним из основных вопросов при описании строения материи на основе массы является вопрос о коллапсе объектов, состоящих из массы, т.к. между массами существуют только силы притяжения, увеличивающиеся без ограничения при сближении масс. С другой стороны, поиски элементарного (неделимого), заряда сталкивались с необходимостью объяснения возможности (строения), существования положительных и отрицательных неделимых зарядов т.к. никаких других сил, кроме сил отталкивания между одноименными зарядами и, соответственно, безграничного роста сил отталкивания при уменьшении до нуля расстояния между одноименными зарядами, в исходных

сущностях не оговаривалось. Эффективность нашего подхода выражается в данном случае в том, что в рамках предлагаемой модели строения материи удается не только объяснить физические явления с использованием меньшего количества старых сущностей, но и ответить на ряд вопросов, на которые не удалось ответить не только в рамках старых сущностей, но и после введения огромного количества новых. Предложенная модель строения материи предполагает 1) все материальные частицы являются комбинациями положительных и отрицательных зарядов.

На первый из перечисленных выше вопросов (вопрос о коллапсе масс) в рамках нового подхода объяснение легко понимаемо. В новом подходе нейтральная масса и ее свойства (гравитация и инерция) не используются как исходные сущности и поэтому этого парадоксального вопроса не существует. Более того, исключение этого вопроса является одним из конкретных примеров преимуществ нового подхода.

Электромагнитной массе посвящена целая глава в знаменитых Фейнмановских лекциях (Глава 28 стр.28-1 – 28-12). При предположении электрона в виде шара, на основе законов электродинамики было показано, что электромагнитная масса пропорциональна квадрату заряда частицы и обратно пропорциональна радиусу электрона – шара. Найденные зависимости позволяют рассчитать радиус электрона, при котором электромагнитная масса электрона будет равна его инерциальной массе. Рассчитанный радиус электрона составляет $2{,}82*10^{-18}$см и называется классическим радиусом электрона. Это объяснение является лишь иллюстрацией того, что в физике, электродинамическое объяснение инерциальных свойств массы лежало на магистральном направлении. Основным недостатком этого объяснения являлось то, что в нем не объяснялось, почему шарообразный электрон не разлетается под действием кулоновских сил.

В отличие от этого предположения нами предполагается, что электрон состоит из положительных и отрицательных частиц. Например, из двух отрицательно заряженных, вращающихся вокруг одной положительно заряженной. Т.е. его строение подобно гидрид иону и электрон организован согласно правилам общим для макротел и частиц в диапазоне $10^{12}$ — $10^{-13}$ см. Объединение двух отрицательно заряженных частиц одной положительной снимает вопрос о кулоновском отталкивании между одноименно заряженными частицами.

Совпадение большинства простых электростатических расчетов, в которых электрон рассматривался как отрицательно заряженная точка (например, расчет атома водорода) с экспериментальными данными обусловлено тем, что влияние на результаты расчетов отличий предлагаемой модели электрона от его точечной модели, принимаемой в расчете, определяется соотношением расстояний между отрицательно заряженными и положительно

заряженной частицей в предлагаемой модели электрона и расстоянием до положительно заряженной частицы, вокруг которой этот сложный электрон вращается. Чем меньше это соотношение, тем меньше будет отличаться рассчитанное значение, например, энергий водородоподобных атомов, от их энергий, определяемых экспериментально. В водородоподобном атоме по аналогии с соотношением между расстояниями, измеримыми в атоме в ангстремах и расстояниями в ядрах, измеряемыми величинами в $10^4$ раз меньшими, отклонение экспериментальных данных от расчетных составляет менее 0,1%, что соответствует полуколичественно сделанным выше предположениям. Независимым доказательством сложного строения электрона является наличие у него магнитного момента и само его (электрона) существование.

### *4.13.4. Размышления о поле*

Сущность - поле была введена как новая дополнительная сущность для объяснения электромагнитного излучения. Какие у нее недостатки. 1) это дополнительная сущность. 2)Представлялось непонятным и удивительным, почему энергия поля не рассеивается в пространстве. 3) Почему магнитное поле не появляется одновременно с электрическим а отстает по времени? 4)До введения понятия поля энергией обладали материальные (имеющие массу покоя) тела. Энергия движущегося тела называлась кинетической энергией. Кроме того тела обладали потенциальной энергией. В случае поля предполагается существование чистой энергии не связанной с зарядом. Эта новая сущность была введена в науку после безуспешных попыток обнаружения эфира, который предполагался до этого материальной средой, в которой распространяются электромагнитные волны (в частности свет). До введения эфира свет объяснялся по аналогии со звуком. Средой, в которой распространялся звук, являлась построенная из молекул материальная среда, обладающая массой покоя и зарядом. Изучение законов распространения звука показало, что скорость его распространения близка к скорости движения молекул среды, в которой он распространяется. Далее было показано, что скорость распространения звука практически не зависит от плотности среды и определяется только температурой среды.

Скорость распространения света в $10^6$ больше скорости звука. Т.е. частицы среды, в которой распространяются электромагнитные волны, должны двигаться со скоростями порядка $3*10^8$ м/сек. В тоже самое время, известно, что вторая космическая скорость на земле равна $12*10^3$ м/сек. Частицы, имеющие большую скорость должны улететь с земли в космос.

После введения в науку понятия – поле был открыт электрон, через 100лет было экспериментально доказано (исследование космических лучей), что космическое и околоземное пространство содержит положительно и отрицательно заряженные частицы, двигающиеся со скоростями близкими к световым, т.е. была открыта среда, в которой могут распространяться электрические взаимодействия аналогичные звуковым. По аналогии со звуком, волны в этой среде могут быть чисто электрическими. Почему же частицы, обладающие скоростью на 4 порядка, превышающую вторую космическую не покидают земные пределы. Определение значения первой и второй космической скорости осуществлялось расчетным путем, причем расчет производился для незаряженных частиц, объектов и планет. В расчете предполагалось, что единственной силой, которая должна учитываться является гравитация. В настоящее время экспериментально установлено,что частицы, окружающие землю несут положительный или отрицательный заряд и, что Земля несет отрицательный заряд 500 тыс. кулон. Т.е. положительно заряженные ионы удерживаются в атмосфере Земли за счет электростатики, а отрицательные частиц

(электроны) за счет их электростатического притяжения к положительно заряженному слою ионов. Экспериментальные результаты, приведенные выше, позволяют предложить объяснение дальнодействия электромагнитных волн. Как в теориях, предполагавших эфир, так и в теориях, обходящихся без эфира, было непонятно (представлялось парадоксальным), почему энергия источника излучения достигает приемника, а не рассеивается в пространстве. Согласно выводу сделанному на основе экспериментальных данных среда, которая проводит электрические и электромагнитные волны (далее для удобства называемая эфиром) состоит из колеблющих с различной частотой известных (электроны, позитроны, ионы, поляризованные молекулы) частиц, двигающиеся со скоростями близкими к световым. Т.е. эфир в нормальном состоянии (постоянно) энергетически возбужден за счет, прежде всего энергии звезд (энергии космического излучения) и температуры среды. Частицы, из которых состоит эфир, колеблются с различными частотами. Источник и приемник электромагнитных сигналов взаимодействуют с эфиром и через эфир друг с другом по законам колеблющихся систем, т.е. приемник принимает источник дополнительно возбуждающий частоты эфира, совпадающие с частотой, на которой работает приемник. Т.е. источник не излучает энергию, а передает частоту. В этом случае следует ожидать такого же эффекта, который наблюдается когда солдаты идут в ногу по висячему мосту. Малая подпитка колеблющегося объекта вызывает большой эффект. То, что электромагнитные волны взаимодействуют с заряженными частицами, является общеизвестным знанием. Широко известно, что по этому механизму происходит преломление света и полное отражение коротких радиоволн ионосферой. Как описано в данной книге, взаимодействие потока электронов с электромагнитным излучением является объяснением экспериментов интерференции потоков электронов в опытах Девиссона и Джермера. Таким образом, для исключения поля как дополнительной сущности необходима теория (объяснение), материализующая электромагнитное излучение. Материализация электромагнитного излучения предполагает существование заряженных частиц, двигающихся со скоростями близкими к световым. По аналогии со звуком концентрация этих частиц в пространстве не является фактором, определяющим возможность этих частиц являться материальными носителями электромагнитных колебаний. Как уже указывалось выше, в космических лучах содержатся электроны, двигающиеся со скоростями близкими к световым. Т.е. первыми кандидатами на носителей электромагнитного излучения являются электроны и позитроны. Теория строения материи, предполагающая, что строение материи единообразное в масштабах, различающихся на 25 порядков, остается единообразным и за этими пределами, позволяет говорить, что наряду с электронами и позитронами, которые являются, как указывалось ранее сложными частицами, должны существовать независимо, сложные частицы, из которых состоят электроны и позитроны. Т.е. в этом случае позитроний, электроны и позитроны будут являться не первыми кандидатами на носителей электромагнитного излучения, а верхней границей по эффективному заряду, сложности и размеру, занимаемому в пространстве. А нижней границей могут являться частицы типа нейтрино. Притяжение и отталкивание между этими частицами зависит от их приведенного заряда, внутреннего строения, скорости вращения зарядов и их концентрации в пространстве. Скорость вращения зарядов определяет величину электромагнитного взаимодействия между микрочастицами и соответственно, вязкость среды, состоящей из микрочастиц, определяется, не только электростатическим, но и магнитным взаимодействием. Чем меньше эффективный заряд частиц, тем с большей скоростью они движутся. По мере уменьшения их эффективного заряда и, соответственно, силы инерции, скорость движения частиц приближается к скорости света. Независимым экспериментальным доказательством образования частиц с меньшим эффективным зарядом из электрона и позитрона является реакция аннигиляции и обратная ей реакция возникновения электрона и позитрона из вакуума при облучении вещества гамма квантами.

В настоящее время реакция аннигиляции рассматривается как полуколичественное доказательство корректности уравнения $E = мс^2$. Согласно http://www.krugosvet.ru/articles/22/1002269/1002269a1.htm «При столкновении электрона и позитрона происходит их аннигиляция, т.е. обе частицы исчезают, а из точки их столкновения испускаются два гамма-кванта. Если сталкивающиеся частицы движутся с небольшой скоростью, то энергия каждого гамма-кванта составляет 0,51 МэВ. Эта энергия есть «энергия покоя» электрона, или его масса покоя, выраженная в единицах энергии. Если же сталкивающиеся частицы движутся с большой скоростью, то энергия гамма-квантов будет больше за счет их кинетической энергии. В качестве промежуточных продуктов взаимодействия рождается ряд короткоживущих частиц; однако спустя несколько микросекунд как окончательные продукты превращений остаются нейтрино, гамма-кванты и небольшое число электрон-позитронных пар. Эти пары в конечном итоге могут аннигилировать, создавая дополнительные гамма-кванты.

В рамках концепции, предлагаемой нами электрон и позитрон должны взаимодействовать друг с другом также как протон с электроном при образовании атома водорода. Например, при приближении электрона к позитрону на расстояние порядка $10^{-15}$ см (рассчитанный классический радиус электрона) также как при переходе электрона в атоме водорода с верхнего уровня на более низкий выделяется квант излучения порядка 0.5 МеВ и образуется позитроний (электрон – позитронная пара ), которая на значительно меньшем расстоянии, чем атом водорода и даже нуклон воспринимается как нейтральная простая (не сложная) частица, которая, соответственно, не определяется детектором, определяющим заряженные частицы. Это объяснение предполагает и разрыв позитрония на электрон и позитрон в дальнейшем при облучении пространства содержащего позитроний гамма квантами порядка 0.5 - 1 МеВ. Теория и эксперимент доказывают, что лобовое столкновение электрона и позитрона по сравнению с захватом одной частицей другой является невероятным событием. Всякие рассуждения о начальной малой скорости микрочастиц являются ни на чем не основанной выдумкой авторов этих объяснений. Скорость приближения электрона к позитрону перед их взаимным захватом друг друга приближается к скорости света. По аналогии с атомом водорода позитроний может присоединять еще один электрон или позитрон, образуя частицу, в которой два заряда вращаются вокруг одного заряда, противоположного знака. Поэтому магнитное взаимодействие этих частиц друг с другом будет соизмеримо с электростатическим взаимодействием электрона и позитрона. Электрические и магнитные свойства, которыми обладают образовавшиеся частицы, выдвигают их в группу лидеров частиц, борющихся за право являться материальным носителем электромагнитного поля.

Одним из самых убеждающих (железных) аргументов сторонников существования электромагнитного поля являются эксперименты Фарадея с железными опилками, которые он помещал между полюсами магнита. Между полюсами магнита железные опилки выстраивались в картину, которая соответствовала нашему мысленному представлению о поле (пространство, в котором расположены воображаемые силовые линии). Железные опилки делали эти линии зримыми. Такая же картина из железных опилок возникает на плоскости перпендикулярной проводнику, по которому течет электрический ток. Как указывалось выше, предполагаемые носители электромагнитного поля являются микроэлектромагнитиками, они подобно железным опилкам будут взаимодействовать с электрическим током, текущем в проводнике. Т.к. эти частицы связаны друг с другом электростатическими и электромагнитными силами, они будут передавать любые возмущения и частоту их появления, возникающие в электрическом токе, текущем в проводнике.

В рамках общепринятой в настоящее время научной точки зрения предполагается, что электрическое взаимодействие обусловлено зарядом частиц, а магнитное взаимодействие между микро и макро заряженными частицами обусловлено электродинамикой - движущимися заряженными частицами. В случае с железными

опилками их взаимодействие с магнитом объясняется в общем случае тем, что и магнит и железные опилки состоят из атомов, в которых электроны вращаются вокруг ядер.

## *4.14.Внутриядерные силы и переход массы в энергию*

Согласно Савельеву (И.В.Савельев Курс общей физики книга 5 стр.286)

1)Ядерные силы являются коротко действующими. Их радиус действия имеет порядок $10^{-13}$см. На расстояниях существенно меньших $10^{-13}$см притяжение нуклонов сменяется отталкиванием.

2)Сильное взаимодействие не зависит от заряда нуклонов. Ядерные силы, действующие между двумя протонами, протоном и нейтроном и двумя нейтронами, имеют одинаковую величину. Это свойство называется зарядовой независимостью ядерных сил.

3) Ядерные силы зависят от взаимной ориентации спинов нуклонов. Так, например, нейтрон и протон удерживаются вместе, образуя ядро тяжелого водорода дейтрон только в том случае, если спины их параллельны друг другу.

4)Ядерные силы не являются центральными. Их нельзя представить направленными вдоль прямой, соединяющей центры взаимодействующих нуклонов. Не центральность ядерных сил вытекает, в частности, из того факта, что они зависят от ориентации спинов нуклонов.

5) Ядерные силы обладают свойством насыщения. (Это означает, что каждый нуклон в ядре взаимодействует с ограниченным числом нуклонов). Насыщение проявляется в том, что удельная энергия связи нуклонов в ядре при увеличении числа нуклонов в ядре не растет, а остается примерно постоянной. Кроме того, на насыщение ядерных сил указывает также пропорциональность объема ядра числу образующих его нуклонов.

6) Согласно Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц (см выше стр.588)при изучении свойств атомов было обнаружено, «что электронные состояния в них можно разбить на группы такие, что при заполнении каждой из них и переходе к следующей энергия связи электрона падает. Аналогичная ситуация имеет место для ядер, причем нуклонные состояния распределяются по группам». «Для каждой группы имеется полное число протонных или нейтронных вакансий. Соответственно этим числам заполнение какой-либо из групп заканчивается, когда полное число протонов или нейтронов в ядре равно одному из следующих чисел:2,8,20,50,82,126. Эти числа принято называть магическими»

Согласно http://www.krugosvet.ru/articles/22/1002271/1002271a4.htm: « Изучение

ядерных реакций убедительно продемонстрировало существование энергетических уровней ядер. Эти уровни представляют собой состояния ядра с определенной энергией, которым приписаны определенные квантовые числа, как и энергетическим уровням атома. По аналогии с оптической спектроскопией исследование излучений, испускаемых ядром при переходах между энергетическими уровнями, называется ядерной спектроскопией. Однако расстояние между энергетическими уровнями ядер значительно больше, чем между электронными уровнями атомов, а к ядерным излучениям, кроме электромагнитного, относятся также излучения электронов, протонов, альфа-частиц и частиц других типов»

7) Согласно Савельеву (стр.281) «Масса ядра всегда меньше суммы масс входящих в него нуклонов. Это обусловлено тем, что при объединении нуклонов в ядро выделяется энергия связи нуклонов друг с другом». «Энергия связи, приходящаяся на один нуклон, называется удельной энергией связи нуклонов в ядре. Изменение массы при образовании ядер из нуклонов отнесенное к одному нуклону называется дефектом массы ($\Delta$). Дефект массы связан с энергией связи ($E_{св}$) соотношением $\Delta = E_{св}/c^2$,где с-скорость света».

8)Взаимодействие нуклонов с ядром (например, нейтрона с ядром) протекает по цепному механизму. (Там же стр.308)

9)Для термического разрыва связи между нуклонами необходима температура выше $10^{10}$. При взаимодействии нуклона с ядром связь между нуклонами разрывается при температурах менее $10^3$.

10)Ядерные силы являются новой сущностью введенной в науку в 20-м веке. Все приведенные выше их особенности, отличающие их от ранее известных сил (короткодействие - экспоненциальная зависимость силы притяжения от расстояния на расстояниях $10^{-13}$см, притяжение между идентичными частицами на расстояниях $10^{-13}$см сменяющееся на отталкивание при уменьшении расстояния, насыщаемость, независимость сил от заряда и, наконец, возникновение этих сил за счет частичного превращения массы связываемых нуклонов в энергию) рассматривается до настоящего времени (2006г.) ведущими физиками и математиками, работающими в этой области как неоспоримое доказательство того, что ядерные силы не могут быть объяснены в рамках ранее известных (гравитационных, электрических и электромагнитных) взаимодействий и, соответственно, являются новой сущностью.

Несмотря на то, что на выяснение физической природы ядерных сил было потрачено больше сил и средств чем на все физические проблемы вместе взятые, согласно (Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц Теоретическая физика т.3 «Квантовая механика» стр.572 Москва Физматлит 2002) « В настоящее время еще не существует законченной теории так

называемых ядерных сил – сил, действующих между ядерными частицами (нуклонами) и удерживающих их вместе в составе атомного ядра. В связи с этим при описании ядерных сил приходится пока в значительной степени апеллировать к опыту, чем это было бы необходимо при наличии последовательной теории».

Из дальнейшего содержания, как данной книги, так и других книг, описывающих ядерные силы, становится понятным, что скрывается под словами «не существует законченной теории так называемых ядерных сил». Оказывается что «незаконченность теории ядерных сил» заключается в том, что она (теория) не смогла до настоящего времени ответить ни на одно «почему?», относящееся к определяемым в ходе эксперимента и перечисленным выше (см.п.1-8) особенностям этих сил - их отличиям от известных сил (гравитационных, электрических, электромагнитных).

В 30-х годах XX-го века предлагались в рамках квантовой электродинамики объяснение причин короткодействия ядерных сил (работы И.Е.Тамма, Юкавы).

До 70-х годов в рамках квантовой электродинамики предполагалось, что процесс взаимодействия между двумя заряженными частицами, например электронами, заключается в обмене фотонами, обменные силы притяжения между атомами в молекуле (расстояние между ядрами атомами водорода в молекуле водорода 0,74Å) обусловлены обменом электронами.

Необычные свойства сил связывающих нуклоны в ядрах, перечисленные выше, практически идентичны необычным свойствам сил связывающих атомы в молекулы.

Согласно основным исходным положениям квантовой электродинамики, чем больше масса частицы, которой обмениваются взаимодействующие частицы, тем на более коротком расстоянии действуют обменные силы.

Согласно Соловьеву (см. выше стр.288) «В 1934г. И.Е.Тамм высказал предположение, что взаимодействие между нуклонами также передается посредством каких-то виртуальных частиц»

«В 1935г. Юкава высказал смелую гипотезу о том, что в природе существуют пока не обнаруженные частицы с массой, в 200-300 раз большей массы электрона, и что эти-то частицы и выполняют роль переносчиков ядерного взаимодействия...»

В 1936г. Андерсен и Неддермейер обнаружили в космических лучах частицы с массой, равной $207m_e$. Вначале полагали, что эти частицы, получившие название μ-мезонов, или мюонов, и есть переносчики взаимодействия, предсказанные Юкавой. Однако впоследствии выяснилось, что мюоны очень слабо взаимодействуют с нуклонами, так что не могут быть ответственными за ядерные взаимодействия.

Только в 1947г. Пауэлл и Оккиалини открыли в космическом излучении еще один тип мезонов – так называемые ¶–мезоны, или пионы, которые оказались носителями ядерных сил, предсказанными за 12 лет до того Юкавой». В 1949 Юкава был удостоен Нобелевской премии «за предсказание существования мезонов на основе теоретических исследований ядерных сил».

Согласно http://www.krugosvet.ru/articles/22/1002271/1002271a4.htm: «Пи-мезон подходил на роль частицы Юкавы, и его свойства были во всех деталях изучены физиками, использовавшими для этих целей космические лучи и современные ускорители.

Хотя существование пи-мезонов и ободрило сторонников теории Юкавы, на ее основе оказалось весьма трудно правильно предсказать такие детальные свойства ядерных сил, как их насыщение, энергии связи и энергии ядерных уровней. Трудности математического характера не позволили точно установить, что именно предсказывает эта теория. Ситуация еще более усложнилась после открытия новых типов мезонов, которые, как считается, имеют отношение к ядерным силам».

В Теоретической физике Л.Д.Ландау и Е.М.Лившица изданной в 2002 году (см. выше стр.578-582, раздел Ядерные силы.) описанная увлекательная история предсказания и открытия пионов даже не упоминается.

Согласно материалу, описанному в предыдущих главах:

1)Молекулярные силы обусловлены притяжением ядер к электронам, вращающимся в плоскости перпендикулярной оси соединяющей ядра. В случае молекулы водорода при расстоянии (R) между ядрами 0,74Å молекулярные силы притяжения достигают максимума. При увеличении или уменьшении расстояния между ядрами силы притяжения резко падают. При уменьшении расстояния между ядрами до величины менее 0,5 Å притяжение ядер сменяется отталкиванием. При увеличении расстояния между ядрами сила притяжения падает пропорционально $R^4$. Т.е. молекулярные силы притяжения являются коротко действующими (действуют в интервале 0.8-0,7 Å).

2)Молекулярные силы не зависят существенно от зарядов связываемых атомов. Сила притяжения между атомами лития (Li)в молекуле $Li_2$ и атомом и ионом лития($Li^+$)в молекуле $Li^+_2$ близки между собой.

3)В принятом до 80-х годов квантовомеханических объяснениях валентности предполагалось, что связь между атомами образуется, если спины электронов в объединяемых атома антипараллельны.

4)Молекулярные силы не являются центральными. Более того, равнодействующая всех сил притяжения перпендикулярна оси соединяющей ядра.

5)Молекулярные силы обладают свойством насыщения. Количество атомов водорода или хлора, которое может быть присоединено к атомам второго и третьего периода, ограничено снизу количеством электронов, которое находится в верхнем слое атома (элементы I-IV группы ) и сверху максимальным количеством электронов, которое может находиться в верхнем слое атомов второго и третьего периодов, т.е. числом 8.

Согласно теории химической связи при образовании каждой химической связи количество электронов во внешней оболочке центрального атома увеличивается на один электрон. Соответственно элементы V-VI-VII и VIII групп могут присоединять не более 3-х,2-х,1-го атомов водорода или хлора.

6)Взаимодействие радикала с молекулой протекает по цепному механизму.

7)Для термического разрыва связи между атомами необходима температура выше $5x10^3$К. При взаимодействии радикала с молекулой связь между атомами разрывается при температурах менее 280К.

Для удобства сравнения особенностей молекулярных и ядерных сил часть из перечисленных особенностей сведены в таблицу:

## Сравнение особенностей ядерных и молекулярных сил

| | |
|---|---|
| 1)Ядерные силы являются коротко действующими. Их радиус действия имеет порядок $10^{-13}$см. На расстояниях существенно меньших $10^{-13}$см притяжение нуклонов сменяется отталкиванием. | 1) Внутримолекулярные (далее, молекулярные) силы обусловлены притяжением ядер к электронам, вращающимся в плоскости перпендикулярной оси соединяющей ядра. В случае молекулы водорода при расстоянии (R) между ядрами 0,74Å молекулярные силы притяжения достигают максимума. При увеличении или уменьшении расстояния между ядрами силы притяжения резко падают. При уменьшении расстояния между ядрами до величины менее 0,5 Å притяжение ядер сменяется отталкиванием. При увеличении расстояния между ядрами сила притяжения падает пропорционально $R^4$, т.е. молекулярные силы притяжения являются коротко действующими (действуют в интервале 0.8-0,7 Å). |
| 2) Сильное взаимодействие не зависит от заряда нуклонов. Ядерные силы, действующие между протоном и нейтроном и двумя нейтронами, имеют одинаковую величину. Это свойство называется зарядовой независимостью ядерных сил. | 2)Молекулярные силы не зависят существенно от зарядов связываемых атомов. Сила притяжения между атомами лития (Li) в молекуле $Li_2$ и атомом и ионом лития ($Li^+$) в молекуле $Li^+_2$ и аналогично у всех других щелочных металлов согласно экспериментальным данным (см. например О.С.Зайцев Общая химия стр.234 М. Высш. шк., 1983) близки между собой. |

3)Ядерные силы обладают свойством насыщения. (Это означает, что каждый нуклон в ядре взаимодействует с ограниченным числом нуклонов). Насыщение проявляется в том, что удельная энергия связи нуклонов в ядре при увеличении числа нуклонов в ядре не растет, а остается примерно постоянной. Кроме того, на насыщение ядерных сил указывает также пропорциональность объема ядра числу образующих его нуклонов. (И.В.Савельев. Курс общей физики, книга 5, стр. 286) Согласно Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц (см. выше стр. 588) при изучении свойств атомов было обнаружено, «что электронные состояния в них можно разбить на группы такие, что при заполнении каждой из них и переходе к следующей энергия связи электрона падает. Аналогичная ситуация имеет место для ядер, причем нуклонные состояния распределяются по группам» Для каждой группы имеется полное число протонных или нейтронных вакансий. Соответственно этим числам заполнение какой-либо из групп заканчивается, когда полное число протонов или нейтронов в ядре равно одному из следующих чисел: 2,8,20,50,82,126. Эти числа принято называть магическими»

3)Молекулярные силы обладают свойством насыщения. Количество атомов водорода или хлора, которое может быть присоединено к атомам второго и третьего периода, ограничено снизу количеством электронов, которое находится в верхнем слое атома (элементы I-IV группы ) и сверху максимальным количеством электронов, которое может находиться в верхнем слое атомов первого, (второго и третьего) и четвертого периодов числами 2, 8 и 18, соответственно. Эти числа принято называть магическими.

Согласно теории химической связи при образовании каждой химической связи количество электронов во внешней оболочке центрального атома увеличивается на один электрон. Соответственно элементы V-VI-VII и VIII групп могут присоединять не более 3-х, 2-х, 1-го атомов водорода или хлора.

| | |
|---|---|
| 4)О наличии в ядрах электронов свидетельствуют реакции бета - распада ядер и реакция распада нейтрона на протон и электрон. | 4)О наличии в атомах и молекулах электронов и ядер широко известно. |
| 5)Для термического разрыва связи между нуклонами необходима температура выше $10^{10}$. При взаимодействии нуклона с ядром связь между нуклонами разрывается при температурах менее $10^{3}$. | 5)Для термического разрыва связи между атомами необходима температура выше $5x10^{3}$К. При взаимодействии радикала с молекулой связь между атомами разрывается при температурах менее 280К. |
| 6)Взаимодействие нейтрона с ядром протекает по цепному механизму. | 6)Взаимодействие радикалов с молекулами протекает по цепному механизму. |

Экспериментальное доказательство тождественности всех основных особенностей ядерных и молекулярных сил и отсутствие различий в их особенностях является по нашему мнению необходимым и достаточным доказательством на феноменологическом уровне того, что физическая природа обеих сил является одинаковой.

Это наше мнение является далеко не оригинальным. К этому мнению приходили практически все исследователи, занимавшиеся этим вопросом. Более того, все гипотезы и теории, объяснявшие ядерные или молекулярные силы, практически во всех случаях объясняли идентично физическую природу и особенности, как ядерных, так и молекулярных сил.

Вначале квантовомеханического подхода при изучения природы ядерных и молекулярных сил исследовались возможности объяснения этих явлений в рамках обменных взаимодействий. После неудачных попыток объяснения более одной особенности (короткодействия) ядерных сил обменными взаимодействиями эти попытки были оставлены и теоретическое научное сообщество увлеклось теорией струн, оставив в покое разработку теории, как ядерных так и молекулярных сил. По умолчанию, наверно,

предполагалось, что теория струн, являющаяся более общей теорией строения мира, в будущем (после ее построения) даст возможность ответить на такие частные вопросы, как теории ядерных и молекулярных сил.

### *4.14.1.Краткий исторический анализ эволюции теоретической физики (полулирическое отступление)*

Основной движущей силой теоретической физики являлось желание ученых объяснить как можно больше физических явлений наименьшим количеством исходных сущностей. Эта цель могла быть достигнута как за счет уменьшения исходных сущностей, так и за счет объяснения большего количества явлений в рамках принятых сущностей.
Так, например, до открытия закона Кулона основными исходными сущностями в физике являлись гравитационные и электрические силы (взаимодействия). После того как было выяснено, что зависимость величины обеих сил от расстояния идентичны (обе силы обратно пропорциональны квадрату расстояния) появились гипотезы предполагавшие, что гравитационное взаимодействие обусловлено электростатикой.

Аналогично после открытия электрона, выяснения, что электрон имеет заряд и инерциальную массу и что заряд, движущийся с ускорением, излучает электромагнитную энергию, Лоренцем была выдвинута гипотеза, что инерционная масса электрона обусловлена зарядом электрона. По полной аналогии после выяснения необычных идентичных особенностей сил, связывающих атомы в молекулы (молекулярные силы) и нуклоны в ядрах атомов (ядерные силы) появились гипотезы, предполагавшие качественно единую природу этих сил (обменные взаимодействия) и объяснявшие количественную разницу в расстоянии их действия, наблюдавшуюся в эксперименте. Обе силы являлись короткодействующими, но расстояния, на которых они действовали, измерялись в случае молекулярных сил в Å, а в случае ядерных в 0,0001Å.

Это объяснение появилось в 30-х годах 20–го века в годы, когда квантовомеханические объяснения представлялись, наконец, то найденным теоретическим философским камнем, сочетание которого с компьютерной техникой позволяет ответить на все очередные вопросы, возникшие в ходе традиционного развития физики и химии.

После появления уравнения Шредингера и его решения применительно к атому водорода и молекулам $H_2^+$ и $H_2$ физики и химики почувствовали себя свободными от необходимости решения очередных вопросов, которые измучили их в течение предыдущих 30 лет. Они пришли к выводу (не без помощи философов от квантовой

механики), что микромир это зазеркайле по отношению к тому миру, законы и закономерности которого они изучали всю жизнь в рамках традиционного естествознания и зазеркальный микромир это, соответственно, не их ума дело, это не по их департаменту- они этому не обучены, они привыкли к другому. Они привыкли к тому, что не бывает следствия без причины и, что познание физического смысла явлений заключается в выяснении причинно – следственных связей между изучаемым явлением и другими явлениями и (или) принятыми исходными сущностями. Они привыкли к тому, что если предлагаемое объяснение (теория) содержит понятия, физический смысл которых не известен (функция Ψ, спин, правило Паули и т.д.), то это объяснение не может, является в принципе объяснением физического смысла (причинно – следственных связей) явлений. Они привыкли к тому, что если конечной целью решения уравнения является количественный результат, то в ходе решения этого уравнения, ни при каких обстоятельствах (даже с самыми благородными целями), нельзя вводить количественно не оцениваемых дополнительных предположений.

Почему же физики и химики сравнительно легко отказались от этих полезных привычек и поверили математикам? По-видимому, основной причиной явилось разочарование в неограниченных познавательных и объяснительных возможностях традиционной (классической) науки и очарование неограниченными объяснительными и познавательными возможностями квантовомеханического подхода. За первые 2 - 3 года в рамках нового подхода (в рамках квантовой механики) удалось ответить практически на все основные вопросы, на которые физики и химики не могли найти ответа в рамках классического подхода в течение более 20 лет. Шредингер предложил свое уравнение в 1926 году, а уже в 1929 году Дирак писал, что в настоящее время уже известны все (подчеркнуто авторами) физические законы необходимые для математической теории описывающей всю химию и трудности состоят только в том, что точное математическое описание химических явлений в рамках известных физических законов приводит к математическим уравнениям, для решения которых нужны более быстродействующие компьютеры, чем те, которые имеются в настоящее время [Dirac P.A.M., Proc. Roy. Soc. (London), **123** , 714 (1929).] .

В рамках классической химии одного такого заявления ведущего специалиста в квантовой механике было бы достаточно, чтобы научное сообщество потеряло интерес к этому научному направлению. Данное заявление отличалось кардинально, как по форме, так и по существу от заявлений, которые делали великие ученые классики. Так Ньютон говорил, что единственно, что он точно знает, это то, что он ничего не знает; или менее скромно, то, что ему удалось узнать это узкая полоска прибрежного песка в океане еще

непознанных явлений.

Согласно высказыванию Дирака, за три года использования квантовомеханического подхода были открыты, не просто новые законы или новый закон, а все физические законы, описывающую всю химию, т. е. было сделано то, что не может быть сделано никогда.

Ну, что вы привязались к высказыванию Дирака, подумает в этом месте читатель. Мало ли, что может сказать или написать человек в 27 лет, находящийся в состоянии эйфории, которая возникает у значительной части ученых при их погружении в квантовомеханический мир, где все наоборот по сравнению с классическим подходом и результатами его применения, где углубление познания – (уточнение расчета) приводит к углублению непонимания.

Мы акцентировали внимание читателя на этом высказывании Дирака потому, что в этом высказывании была впервые сформулирована одна из основных научных парадигм 20 – го века, сравнительно быстро и глубоко запавшая в сознание научного сообщества. Эта парадигма, практически без изменения, повторяется до настоящего времени во всех публикуемых статьях, книгах и энциклопедиях. Ранее в этой книге в историческом обзоре мы приводили цитату из книги Г.Пименталя и Р. Спратли, в которой они описали свое отношение к появлению уравнения Шредингера и квантовохимическим объяснениям химических явлений. «Наконец, в 1926 г. **все** стало на свои места, когда Эрвин Шредингер нашел связь между стационарными состояниями Бора и наличием у электрона волновых свойств, по де Бройлю. Этот шаг в развитии квантовой механики следует рассматривать как одно из самых крупных научных достижений – достижение, **которое стоит в одном ряду с вкладами Галилея, Ньютона и Максвелла**. Для того чтобы понять эту связь, рассмотрим волновые свойства двух других физических систем - **колеблющейся струны и вибрирующего барабана. Их тона гармонируют с музыкой атома!».** (и далее под барабанный бой – замечание авторов)

«...Это достижение было лишь началом ряда **ошеломляющих успехов** новой квантовой механики. **Без каких – либо модификаций** квантовая механика в состоянии объяснить энергетические уровни многоэлектронных атомов. Еще важнее то, что **полученные с её помощью данные количественно согласуются с известными свойствами молекул. Вычисленные значения энергий и длин связей, частот молекулярных колебаний и уровней энергии согласуются с экспериментом настолько насколько это возможно, если учесть введённые в расчет приближения и погрешности эксперимента.** Прошло несколько лет после открытия уравнения Шредингера, когда выяснилось, что оно применимо к простейшим молекулам: $H_2$ и $H_2^+$.

Однако, расчет более сложных молекул был невозможен из-за математических трудностей. Понадобилось вводить **различные приближения**, но постепенно стало очевидно, что квантовая механика в состоянии объяснить **всю химию.** С появлением вычислительных машин стали возможны и были проведены расчеты таких молекул, как окись углерода, метан, вода и аммиак. В принципе, если бы математические трудности не были столь велики, можно было бы предсказать **любые** химические изменения. Тем не менее, после появления квантовой механики теория химической связи перестала быть **чисто** эмпирической. Сейчас мы располагаем **прочной теоретической основой, которая даёт возможность понимать и предсказывать химические явления...»** (здесь Ганкиными выделены фразы и слова, которые выражают эмоциональное состояние – состояние эйфории, которое продолжает владеть научным сообществом с 1929 – го года).

Приведенные выше высказывания позволяют частично понять почему, не смотря на то, что за время прошедшее с 1926 года было показано, что все основные объяснения и расчеты, которые вошли в обоснование корректности и плодотворности квантовомеханического подхода не выдержали испытания временем, квантовомеханические объяснения продолжают включаться в учебники по физике и химии.

История науки доказывает, что человечество не отказывается от принятых объяснений или теорий (тем более вводивших научное сообщество в состояние эйфории) пока не появляется общепризнанных новых теорий и объяснений. Общественное признание новых теорий, требует времени измеряемого многими годами и десятилетиями и проходит, как правило, 3 стадии. На первой стадии научная общественность считает, что предложенное объяснение является чушью недостойной не только критики, но даже внимания. На второй стадии говорится, что некоторые положения предлагаемой теории интересны или конструктивны. На третьей стадии научное сообщество приходит к выводу, что большая часть основных положений предлагаемой концепции давно известна.

Предлагаемое нами объяснение физической природы ядерных сил является одним из следствий предложенной нами в 1982 году новой теории химической связи. До начала работ по выяснению физической природы химической связи у нас не было сомнений в корректности основных парадигм, относящихся к этой проблеме. Мы были убеждены, что в рамках классической науки в принципе невозможно было понять и объяснить причинно - следственные связи в микромире. Понять и объяснить микромир удалось только в рамках квантовой механики. Квантовая механика ответила на все очередные и парадоксальные вопросы, возникшие в ходе классического развития химии, в результате решения уравнения Шредингера. Для решения уравнения Шредингера

необходимо знание математики на уровне 4 – 5 курса математика – механического факультета университетов, поэтому в школах и институтах на химических факультетах даются только конечные результаты решения уравнения Шредингера. Согласно этим конечным результатам строение электронных оболочек атомов обусловлено принципами и правилами. В том случае, когда экспериментальные данные расходятся с принципами и правилами эти принципы и правила дополняются дополнительными предположениями. Практически точно такое же отношение, которое включало и эмоциональную компоненту – чувство эйфории, было у нас ко всем другим квантовомеханическим объяснениям химических явлений. Для появления сомнений в корректности этих объяснений потребовалось более двадцати лет, в течение которых удалось объяснить в рамках классического естествознания (без привлечения квантовой механики) ряд физических и химических явлений: дифракцию электронов в опытах Дэвиссона и Джермера, химическую связь и химическую реакцию, отличие молекулярного электронного спектра от атомарного и ответить на ряд очередных вопросов, возникших в химии в ходе ее традиционного развития. Нами было выяснено, что все необычные свойства сил, ответственных за образование химической связи (насыщаемость, нецентральность, короткодействие и т.д. см. выше) объясняются в рамках модели, предполагающей, что связывающие электроны вращаются в плоскости перпендикулярной оси соединяющей ядра связываемых атомов.

Роль и значение перечисленных удавшихся работ, предшествующих решению проблемы ядерных сил, в решении этой проблемы сильно различались. Выяснение природы химической связи играло определяющую роль в решении проблемы ядерных сил. Значение остальных работ определялось главным образом тем, что их успешное решение - объяснение явлений микромира в рамках классического подхода, с одной стороны доказывало некорректность одной из основных парадигм квантовой механики – объяснить корректно явления микромира можно только в рамках квантовой механики, а с другой стороны доказывало, что существующие квантовомеханические объяснения этих явлений ничего не объясняют. Количественные квантовомеханических расчеты, дающие результаты, совпадающие с результатами, полученными экспериментально, доказывали лишь неограниченные подгоночные возможности квантовомеханических расчетов. Решение этих вопросов понизило нашу неуверенность в своих силах, являющейся одним из главных факторов, препятствующих попыткам решения фундаментальных вопросов.

Определяющая роль выяснения природы химической связи в решении проблемы ядерных сил состояла в следующем:

До выяснения нами природы химической связи ситуация сложившаяся в науке

выглядела следующим образом:

Считалось доказанным, что химические связи бывают двух типов: ионные и ковалентные.

В ионных связях ионы, образовавшиеся в результате перехода электронов от одного атома к другому, положительные и отрицательные ионы по законам электростатики притягиваются друг к другу. Ионная связь образуется за счет электростатических сил, которые являются центральными. Первые расчеты энергии ионной связи, сделанные на основе предполагаемой модели ее образования, отличались от значения энергии ионной связи, определяемой экспериментально, менее чем на 10%.

В 70 годах Пиментелом и Спратли было показано, что эти расчеты являются некорректными. Ими были внесены обоснованные изменения в теоретический расчет и было показано, что в случае корректного расчета расхождение расчета с экспериментом превышает 50%, что доказывало некорректность предложенной модели образования ионной связи. Научное сообщество практически никак не отреагировало ни на расчеты, ни на мнение Пиментеля и Спратли, т.е. осталось при своем прежнем мнении, сформировавшемся до 70х годов. В много раз упомянутых в данной книге учебниках Соловьева и Ландау и Лившица ионная связь описывается на уровне положений, сформулированных Росселем в 1913 году, и этот вопрос излагается как давно решенный.

Ковалентная связь в учебнике И.В.Соловьева (том 4 стр.157) описывается несколькими предложениями. «Получающиеся из уравнения Шредингера собственные значения энергии оказываются зависящими от расстояния между ядрами, причем в случаях параллельной и антипараллельной ориентации спинов электронов характер этой зависимости существенно различен (приводится два широко известных рисунка, показывающих, что в том случае, когда электроны имеют одинаковые спины, ковалентная связь не образуется.). Образование молекулы возможно лишь при сближении атомов с антипараллельными спинами».

В учебнике Ландау и Лившица описание ковалентной связи ограничивается объяснением валентности в рамках теории спин валентности.

Теория спин валентности является хорошим примером плохих теорий и типичных квантовохимических объяснений. В рамках классического развития теория химической связи завершилась правилами Льюиса. Согласно правилам Льюиса атомы образуют химические связи в результате потери, присоединения или обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести завершенную электронную конфигурацию атомов благородных газов, Правила, предложенные Льюисом, позволяли строить структурные формулы основной массы химических соединений и имели огромное практическое значение для химии.

Правила Льюиса позволили сформулировать основные очередные вопросы, на которые следовало искать ответы, для построения теории химической связи.

Основным общим вопросом теории химической связи являлся вопрос о её, связи, физической природе. До правил Льюиса предполагалось, что электростатические силы соединяют атомы в молекулы. В правилах Льюиса причина образования химической связи имела метафизический (даже антропофизический) смысл и, соответственно, вопрос о физической природе химической связи снова стал самым главным очередным вопросом. Решение этого вопроса лежало на пути к ответу на вопрос: почему атомы любыми способами (в результате потери, присоединения или обобществления электронов) стремятся приобрести завершенную электронную конфигурацию атомов благородных газов. Следующими по важности стали объяснения

1) исключений из правил Льюиса: образование устойчивых химических соединений, в которых количество электронов во внешних электронных оболочках соединенных атомов было меньше, или больше, чем в оболочках благородных газов.

2) написание структурных формул для соединений, для которых в рамках правил Льюиса могло быть предложено более одной структурной формулы.

Квантовохимические объяснения, приводимые в учебниках по квантовой химии можно условно разделить на 3 периода:

1) Восхищение. Эйфория. Неограниченные надежды.(1926 – 1970г.г.)
2) Трезвые оценки.(1960 – 2000гг)
3) Разочарование.(1970 – 2005гг)

За 80 лет работы по выяснению физической природы химической связи в рамках квантовой химии не удалось понять, не только за счет каких сил образуется химическая связь, но даже ответить на вопрос за счет уменьшения какой энергии (кинетической или потенциальной) происходит выигрыш энергии при образовании химической связи.

В течение первого периода в рамках квантовой химии были предложены ответы на все перечисленные выше вопросы. Эти ответы можно разделить на две группы: ответы для математиков и ответы для химиков.

Математики доказали на практике, что использование разрешаемых квантовомеханических математических манипуляций позволяет во всех случаях подогнать теоретический расчет предлагаемой модели химического или физического явления под результат, получаемый экспериментально. Быстродействие машин определяет лишь время, которое нужно затратить на подгонку результата расчета под эксперимент. В период, который мы выше назвали периодом трезвых оценок было экспериментально доказано, что модели (исходные положения для расчета) были не

корректны даже в канонических случаях: расчета энергии связи в молекуле водорода и в реакции атома водорода с молекулой водорода.

При расчете энергии соединений, которые в рамках правил Льюиса могли быть описаны более чем одной структурной формулой, предполагалось, что рассчитываемая молекула является суперпозицией возможных Льюисовских структур. Возможность электронной изомеризации в системе, в результате которой устанавливается динамическое равновесие между возможными Льюисовскими структурами, не только ни учитывалась, но даже отвергалась. Расчет на основе этих положений, как и во всех описанных выше случаях, совпадал с экспериментом, что так же, как и во всех других случаях, являлось со всех точек зрения доказательством корректности квантовохимических расчетов.

В 90-х годах нами на основе экспериментальных данных полученных другими учеными было доказано, что в том случае когда соединение можно описать несколькими формулами Льюиса в системе устанавливается динамическое равновесие между этими реальными структурами. Таким образом, в течение периода времени, который мы условно назвали периодом трезвой оценки достижений квантовой механики, возникли обоснованные сомнения в корректности основных парадигм, возникших в науке во время первого периода – периода неограниченных надежд, и которые являлись основным доказательством могущества квантовомеханического подхода.

В течение 3го периода было выяснено, что практически все объяснения химических и физических явлений, которые в период эйфории и неограниченных надежд были приняты научным сообществом как решение основных проблем, назревших в ходе традиционного (классического) периода развития физики и химии, оказались некорректными. Основными достижениями квантовомеханического подхода в течение первого и второго периодов, которые впоследствии оказались некорректными и тупиковыми, были следующие: объяснение физической природы молекулярных и ядерных сил (обменные силы), спин теория валентности, физическая природа правил резонанса (суперпозиция возможных Льюисовских структур), объяснение исключений из правил Льюиса (использование d – орбиталей для образования дополнительных связей у серы и фосфора), теория металлической связи и теория твердого тела (теория свободных электронов в металлах), теория электропроводности металлов (теория Вильсона – Блоха)

В обзоре опубликованном Peter P. Edwards (The New Chemistry, Editor-in-chief Nina Hall Cambridge university press, 2000, p. 85) доказывается, что до 2000г. не удалось ответить на основные вопросы, связанные с электропроводностью металлов такими как:

1) Почему металл проводит электрический ток, а не металл является изолятором?

2) Что такое металл?

3) Почему все свойства металлов так резко отличаются от свойств не металлов?

В статье Peter P.Edwards обсуждаются основные направления теоретических работ, в первую очередь теория Блоха – Вильсона, в рамках которой её авторы пытались, но не смогли ответить на эти вопросы.

Одним из основных критериев корректности теорий является ее развитие. Все перечисленные выше теории никуда не вели, т.е. оказались тупиковыми и некорректными. Доказательство несостоятельности практически всех квантовомеханических объяснений и расчетов является доказательством некорректности самого квантовомеханического подхода. Квантовомеханический подход является частным примером широко используемого в науке подхода, при котором, вместо выяснения причинно - следственных связей, выяснения физической природы явлений в рамках уже известных сущностей, решается обратная задача, для решения которой вводятся новые дополнительные сущности и гипотезы.

Практически, все ответы на очередные вопросы, возникшие в ходе развития теоретической физики и теоретической химии, являлись решением обратных задач. Однако, в описываемых в литературе, посвященной истории появления новых объяснений и теорий, мы не встречали даже упоминания, что описываемая теория или объяснение появилось в результате решения обратной задачи. На научном жаргоне объяснение явления решением обратной задачи называется подгонкой, а не объяснением или теорией. Конечной целью решения обратной задачи является, как правило, составление математического уравнения, которое совпадает с законом, открытым в ходе изучения влияния параметров осуществления процесса на его кинетику. В некоторых случаях конечной целью решения обратной задачи является составление математического уравнения, результат решения которого совпадает с результатом, полученным в ходе эксперимента. В результате даже положительного решения обратной задачи наука не получает никакой новой информации, т.е. решение обратной задачи имеет к науке косвенное (чтоб не сказать никакого) отношение. Как составление, так и решение уравнений, осуществляемое в ходе решения обратных задач, сопровождается введением дополнительных гипотез новых сущностей и правил ad hoc.

Классический научный подход предполагает после открытия нового явления, закона, правил или парадоксальных зависимостей, что очередной задачей науки является объяснение этих явлений в рамках исходных сущностей или при феноменологическом подходе на основе закономерностей, выясненных в результате исследования других явлений. При решении обратной задачи, как правило, реализуется один из ряда вариантов.

В одном из них все дополнительные гипотезы вводятся на стадии составления уравнения (см. например, объяснение законов Ома и Джоуля – Ленца). В ряде случаев дополнительные правила и возможности вводятся в процессе использования предложенного уравнения или научного предположения для получения количественного результата или качественного объяснения (см. например, объяснение строения электронных оболочек атомов, теорию электропроводности металлов, спин теорию валентности и т.д.). В некоторых случаях составляется математическое уравнение, описывающее результаты эксперимента. Это уравнение содержит ряд коэффициентов и очередной задачей науки объявляется выяснение физического смысла этих коэффициентов или физического смысла всего уравнения. Уравнения Аррениуса и Больцмана.

Перечисленные подходы являются популярными среди среднего слоя людей, работающих в науке и, или являющихся преподавателями. Так, например, на одном из наших докладов в прениях преподаватель колледжа говорил, что квантовохимические объяснения валентности и исключений из правил Льюиса являются примером научного подхода и обсуждения явлений. Эти разделы приятно преподавать, они повышают интерес учащихся к химии. Научная элита называет описываемый подход (решение обратной задачи и подгонка) плодом длительных размышлений, глубоких знаний или счастливых озарений. Как, например, в энциклопедии кругосвет (см. сайт http://www.krugosvet.ru/articles/23/1002309/1002309a1.htm) описывается появление уравнения Гейзенберга, предшествовавшего уравнению Шредингера.

«К началу 1920-х годов теория Бора исчерпала себя. Пришло время признать справедливость пророческого замечания, которое Бор еще в 1914 сделал в письме другу в присущем ему замысловатом стиле: «Я склонен полагать, что проблема связана с исключительно большими трудностями, которые можно будет преодолеть, лишь гораздо дальше отойдя от обычных соображений, чем требовалось до сих пор, и что достигнутый ранее успех был обусловлен исключительно простотой рассматривавшихся систем».

**Первые шаги.** Поскольку использованная Бором комбинация существовавших ранее представлений из области электричества и механики с условиями квантования привела к неверным результатам, все это нужно было полностью или частично изменить. Основные положения теории Бора были приведены выше, а для соответствующих расчетов было достаточно не очень сложных выкладок с использованием обычной алгебры и математического анализа. В 1925 молодой немецкий физик В.Гейзенберг посетил Бора в Копенгагене, где провел с ним долгие часы в беседах, выясняя, что из

теории Бора обязательно должно войти в будущую теорию, а от чего в принципе можно и отказаться.

Бор и Гейзенберг сразу же согласились, что в будущей теории обязательно должно быть представлено все непосредственно наблюдаемое, а все не поддающееся наблюдению может быть изменено или исключено из рассмотрения. С самого начала Гейзенберг считал, что следует сохранить атомы, но орбиту электрона в атоме считать абстрактной идеей, поскольку ни один эксперимент не позволяет определить электронную орбиту по результатам измерений наподобие того, как это можно сделать для орбит планет. Читатель может заметить, что тут есть определенная нелогичность: строго говоря, атом столь же ненаблюдаем непосредственно, как и электронные орбиты, и вообще в нашем восприятии окружающего мира нет ни одного ощущения, которое не требовало бы разъяснения. В наши дни физики все чаще цитируют известный афоризм, который был впервые произнесен Эйнштейном в беседе с Гейзенбергом: «Что именно мы наблюдаем, нам говорит теория». Таким образом, различие между наблюдаемыми и ненаблюдаемыми величинами носит чисто практический характер, не имея никакого обоснования ни в строгой логике, ни в психологии, причем это различие, как бы оно ни проводилось, должно рассматриваться как часть самой теории.

Поэтому гейзенберговский идеал теории, очищенной от всего ненаблюдаемого, есть некое направление мысли, но отнюдь не последовательный научный подход. Тем не менее, он доминировал в атомной теории почти полвека после того, как был впервые сформулирован. Мы уже напоминали о составных элементах ранней модели Бора, таких, как закон Кулона для электрических сил, законы динамики Ньютона и обычные правила алгебры. Путем **тонкого анализа** Гейзенберг показал, что можно сохранить известные законы электричества и динамики, если найти надлежащее выражение для динамики Ньютона, а затем **изменить правила алгебры**. В частности, Гейзенберг высказал мысль, что, поскольку ни положение $q$, ни импульс $p$ электрона не являются измеримыми величинами в том смысле, в каком ими являются, например, положение и импульс автомобиля, мы можем при желании сохранить их в теории, лишь рассматривая как математические символы, обозначаемые буквами, но не как числа. **Он принял для $p$ и $q$ алгебраические правила, согласно которым произведение $pq$ не совпадает с произведением $qp$**. Гейзенберг показал, что простые расчеты атомных систем дают приемлемые результаты, если принять, что для положения $q$ и импульса $p$ выполняется соотношение

$$(1) \qquad qp - pq = ih / 2\pi,$$

где h – постоянная Планка, уже известная из квантовой теории излучения и фигурировавшая в теории Бора, а $i = \sqrt{-1}$ .

Постоянная Планка $h$ представляет собой обычное число, но очень малое, приблизительно $6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Таким образом, если $p$ и $q$ – величины обычного масштаба, то разность произведений $pq$ и $qp$ будет крайне мала по сравнению с самими этими произведениями, так что $p$ и $q$ можно считать обычными числами. Построенная для описания явлений микромира, теория Гейзенберга почти полностью согласуется с механикой Ньютона, когда ее применяют к макроскопическим объектам. Уже в самых ранних работах Гейзенберга было показано, что при всей неясности физического содержания новой теории она предсказывает существование дискретных энергетических состояний, характерных для квантовых явлений (например, для испускания света атомом). В более поздней работе, выполненной совместно с М.Борном и П.Йорданом в Гёттингене, Гейзенберг развил формальный математический аппарат теории. Практические вычисления остались, однако, крайне сложными. После нескольких недель напряженной работы В.Паули вывел формулу для энергетических уровней атома водорода, совпадающую с формулой Бора. »

Этот пример является иллюстрацией к широко известному высказыванию Гильберта: « Если вы мне разрешите предположить, что дважды два может быть равно пяти, то я вам докажу, что из печной трубы могут вылетать ведьмы».

Как указывалось, основным наболевшим вопросом являлся вопрос: почему микромир не подчиняется законам, установленным при изучении макромира. Постулаты и уравнения Бора, законы и объяснения Льюиса, Лангмюра, Гейнзейберга и Дирака являлись объяснениями и уравнениями ad hoc, т.е. в них в открытом или скрытом виде постулировалось, что микромиром управляют законы, качественно отличающиеся от законов макромира. Для микромира даже алгебраические законы не писаны. Эти объяснения не отвечали на основной вопрос: почему в макромире не наблюдаются предлагаемые постулаты или законы? На этом фоне гипотеза Де Бройля подтвержденная экспериментально представлялась светом в конце туннеля, т.к. позволяла предполагать, что предлагаемые для микромира постулаты и законы, не проявляются в макромире также как и волновые свойства макрочастиц.

Как писали в ранее цитируемой нами книге Пиментел и Спратли (стр.29): «Теперь очередь дошла и до Эрвина Шредингера, который занимался математической физикой и мог за завтраком на салфетке записать и решить волновое уравнение для осцилятора. Он сопоставил уже известные факты – то, что атом водорода дает линейчатый спектр

(подобно колеблющейся струне) и что электрон способен к дифракции, подобно волне (это было предсказано де Бройлем). «Дважды два – четыре, - сказал Шредингер, - а линейчатый спектр атома водорода показывает, что уравнение движения электрона в атоме должно быть уравнением волнового типа с граничными условиями, определяющими возможные значения энергии». На основе этих или подобных рассуждений Шредингер сформулировал перед собой задачу - придумать решаемое аналитически (т.е. без каких либо дополнительных, количественно не оцениваемых дополнительных предположений) уравнение волнового типа, решением которого бы были уравнения Бора, описывающие основное и возбужденные состояния атома водорода, т.е. его линейчатый спектр. Можно было бы конечно предположить, что на Шредингера снизошло божественное откровение, но простое ознакомление с ходом решения этого уравнения для атома водорода, занимающее без промежуточных преобразований более 17 страниц в учебниках по квантовой химии позволяет исключить это предположение (ни одна религия не предполагает, что бог окончил матмех) и еще раз убедиться в высочайшей математической квалификации Э. Шредингера в составлении и решении волнового уравнения не только в прямом, но и обратном порядке, т.е. как обратную задачу, исходными данными в которой, применительно к уравнению Шредингера, являются уравнения Бора, обобщающие экспериментальные данные, а конечной целью получение волнового уравнения, результатом решения которого являются уравнения Бора.

В ситуации сложившейся в физике и химии к 1926 году уравнение, предложенное Шредингером, было обречено на успех. Несмотря на то, что принципы научной работы известны тысячи лет, признание научных работ определяется не научно, а стереотипно. Признание уравнения Шредингера было обусловлено, прежде всего, стереотипами: «в науке столько науки, сколько в ней математики» и «простота нужнее людям, но сложное понятней им». За 10 лет предшествующих появлению уравнения Шредингера физики измучились от головной боли связанной с попытками объяснения устойчивости атома водорода. По подходу к решению проблемы предложение Шредингера совпадало с предложениями Бора, Льюиса и Лангмюра. Все предлагаемые подходы являлись решением обратной задачи – математического описания экспериментальных результатов. В результате аналитического решения уравнений предложенных Шредингером и Лангмюром применительно к атому водорода получались уравнения Бора.

Уравнения Бора являлись математическим описанием экспериментальных результатов, которые находились в противоречии с законами классической электродинамики, т.е. уравнение Шредингера не отвечало, а снимало измучивший всех

вопрос. (Интересно, что до настоящего времени нам не удалось найти в рамках классической электродинамики одназначно интерпретируемого экспериментального доказательства, что электрон вращающийся вокруг ядра или двигающийся с ускорением излучает электромагнитное излучение -примечание Ганкиных)

В книге (См. К.В. Яцимирский и В.К. Яцимирский *Химическая связь,* 1975, стр. 43) написано «...результаты, полученные при решении уравнения Шредингера применительно к атому водорода, служат основой для изучения многоэлектронных атомов. Решить уравнение Шредингера для многоэлектронных атомов можно лишь *приближенными методами* (точное решение нельзя получить из-за того, что не разделяются переменные)».

Можно предполагать, что доказательство неограниченных подгоночных возможностей квантово-химических расчетов было широко известно. В этой же книге (См. стр. 21) написано: «Главное действующее лицо в уравнение Шредингера $H\Psi = E\Psi$ - это **волновая функция** $\Psi$. Сама $\Psi$ наглядного физического смысла не имеет. ( Согласно Фоку: ненаглядного тоже – примечание Ганкиных) ...Конкретный вид волновой функции, также как и оператора $H$ зависит от специфики решаемой задачи. Далее (на стр. 45) прямо указывается, что «Сделать волновые функции более подходящими для данной задачи можно на основе физической интуиции (что это такое? – примечание Ганкиных), однако обычно в качестве руководящего начала выбирают **вариационный принцип.** Этот принцип утверждает следующее: если в волновую функцию ввести ряд параметров (а, в, с и т.д.) и, варьируя эти параметры, вычислять с помощью данной волновой функции $\mathbf{\Psi}$ (а, б, с...) энергию системы, то ближе всего к истинному значению энергии $E_{ист.}$ расположено минимальное из всех полученных значений энергии $E_{мин.} = \mathbf{E_{ист.}}$

Какие же выводы следуют из перечисленных двух положений.

1) Если основное уравнение, описывающее поведение микрочастиц в качестве главного действующего лица содержит волновую функцию $\Psi$, не имеющего физического смысла, то следовало ожидать, что, ни количественное решение, ни использование этого уравнения для объяснения закономерностей физических и химических явлений не позволит понять физический смысл этих явлений.

2) Выбор подходящей для данной задачи функции определяется не на основе физических закономерностей, выявленных в ходе исследования данного явления, а на основе интуиции (на основе советов внутреннего голоса).

В рамках квантовой механики разрешено для описания поведения системы использовать ничем неограниченное количество функций и различные их комбинации. Выбранные на основании советов внутреннего голоса функции содержат ничем не ограниченное количество

коэффициентов, варьирование которых также ни чем не ограничено. Решением уравнения является самое минимальное значение энергии E. В этих условиях внутренний голос, как правило, советует не прислушиваться к нему, а для выбора подходящей функции решать обратную задачу. При количественном решении уравнения внутренний голос советует прекращать варьирование вида, количества функций, комбинаций этих функций и коэффициентов, когда значение рассчитанной энергии становится равной экспериментальному, т.к. с одной стороны устойчивому состоянию системы соответствует минимальная энергия, которая и определяется экспериментально, а с другой стороны, совпадение рассчитанной величины с экспериментом является традиционно главным доказательством корректности теории и всех принятых в ходе расчета дополнительных предположений. Основным техническим ограничением при расчете является необходимое машинное время, которое резко возрастает при увеличении количества частиц в рассчитываемой системе, количества учитываемых функций и количества учитываемых коэффициентов. Необходимое для расчета машинное время уменьшается по мере увеличения скорости работы вычислительной техники.

История попыток построения теорий молекулярных и ядерных сил является одним из примеров рассмотренного выше подхода к решению научных задач.

Кулуарные обсуждения некорректных подходов к решению научных задач (в первую очередь решением обратной задачи) показало, что основная масса ученых согласна с нашим мнением. Более того, мы убедились, что некорректность этого подхода является общенаучным знанием.

Оправданием использования этого подхода является ожидание обществом объяснения наблюдаемых явлений. Основным недостатком этого подхода является то, что предлагаемые объяснения таковыми не являются, не создают новой информации и некорректно закрывают очередные научные вопросы, являющиеся основной движущей силой науки.

Как уже указывалось выше в период разочарования, объективно обусловленного тем, что все квантовохимические объяснения оказались некорректными, их исключение из системы объяснений тормозилось отсутствием традиционных объяснений, субъективными обстоятельствами (напрасно прожитая жизнь, другую работу я делать не могу, инерция мышления и системы образования, конформизм, личный опыт – не все так просто, что кажется простым с первого взгляда, вера в авторитеты, сомнения в собственных знаниях и т.д. и т.п.) и существованием двух основных научных парадигм XX го века. Согласно одной из них проблемы микромира могут быть решены только в рамках квантовой механики. Становление этой парадигмы было обусловлено принятием квантовомеханических объяснений в период восхищения и очарования. Их сохранение в

период разочарования обусловлено, по-видимому, в основном, сложившейся легендой, согласно которой расчеты, необходимые для разработки ядерного оружия и атомных электростанций являются квантовомеханическими. Эмоциональный ответ человечества на появление оружия массового уничтожения более чем на век укрепил его (человечества) уверенность в величии и общей корректности, как квантовомеханического подхода, так и квантовомеханических расчетов.

В XX – м веке легенда, приписывающая главную роль квантовомеханическим расчетам при технологической разработке атомного оружия, овладела массовым сознанием, т.е. стала материальной силой. Не легендарная роль, а реальная роль квантовой механики, может быть выяснена только после опубликования информации по разработке технологии ядерного оружия, которая обоснованно являлась и является одним из основных государственных секретов.

На фоне взрывов атомных и термоядерных бомб, при отсутствии корректной информации, различные критические замечания в адрес величайшего научного достижения человечества - квантовой механики не выглядят прилично. Критические замечания обычно, либо не воспринимаются научным сообществом вообще, либо воспринимаются, как мелкие придирки завистников, графоманов, шизофреников, страдающих манией величия и т.д. Справедливости ради, следует сказать, что в общем случае, это отношение справедливо. Критика квантовой механики является их (завистников, графоманов, шизофреников и т.д.) любимым занятий.

Практически тождественная ситуация сложилась с другим общепризнанным величайшим научным достижением человечества - теорией относительности.

Основной парадигмой, подтверждающей корректность теории относительности, было утверждение, что теория относительности, точнее самое знаменитое уравнение Эйнштейна $E = MC^2$ , являлось теоретической основой при создании атомного оружия.

Также как и в случае с квантовой механикой взрыв атомной бомбы привел к тому, что научное и ненаучное сообщество на 100 лет вперед поверило не только в корректность теории относительности, но и в могущество науки вообще и в реальность существования таких сущностей как инерционная и гравитационная масса.

В настоящее время (2006 год) в энциклопедиях, монографиях и учебниках, как правило, проблемы ядерных сил и энергии выделяющейся в ходе ядерных реакций рассматриваются раздельно и независимо друг от друга; более того даже в разных разделах энциклопедий и монографий.

Переходом массы в энергию объясняется огромное выделение энергии в результате ядерных реакций. Это свойство, присущее массе, связанное с выделением большого

количества энергии, используется как в военных, так и в гражданских целях в ядерных реакторах, а также наблюдается в природе в виде излучения различных звезд, включая Солнце, которое посылает тепло на нашу Землю на протяжении миллиардов лет.

Этим свойством массы объясняется и выделение энергии в системе, где нуклоны (протоны и нейтроны) объединяются в атомные ядра. Изменение массы ядер в результате ядерных реакций качественно соответствует энергии, выделившейся в этом процессе. Природа сил, действующих внутри атомных ядер до сих пор неизвестна. Предполагается, что в ядрах имеются некие специфические (не электромагнитные) взаимодействия. Эти силы так же называют *сильными взаимодействиями*. Неизвестным является и механизм самого перехода массы в энергию или энергии в массу. Без экспериментальных доказательств принято, что этот переход осуществляется в соответствии с законом, по которому $E = mc^2$. Причем этот переход независим от типа энергии. В процессе ускорения тела масса его увеличивается за счет расходования кинетической (механической) энергии. В процессе аннигиляции элементарных частиц их масса переходит в энергию электромагнитных колебаний. Точно так же при образовании межнуклеарных связей масса переходит в энергию электромагнитных колебаний и тепловую энергию.

При объяснении превращения внутриядерной энергии в рамках электродинамики, мы можем принять модель ядра по аналогии с моделью молекулы водорода, в которой роль атомов играют нуклоны с положительным зарядом, равные заряду протонов, вокруг которых вращаются электроны на расстоянии, соизмеримым с размером ядра. Как известно, это расстояние составляет $\approx 10^{-1}$см ($10^{-5}$ Å), а ионизационный потенциал такого нуклона должен быть равен $\approx 10^6$ эВ. При расчете энергии связи в двухатомной молекуле, значение ионизационного потенциала подставляется в уравнение (31). Если мы теперь подставим в это уравнение значение потенциала ионизации нуклона вместо потенциала ионизации водорода $E_н$, мы, таким образом, найдем количество энергии, которое выделится при образовании нуклон-нуклонной связи.

Рассчитанный заряд в центре между двумя нуклонами, так же как это делалось для молекулы водорода, в этом случае равен 1.049 единиц протона, тогда как энергия всей системы составляет:

$$10^6 (1{,}3 - 0{,}25)^2 \cdot 2 = 2{,}2 \cdot 10^6 \text{ эВ} = 2 \cdot 10^8 \text{ кДж/моль}$$

а энтальпия этой связи будет равна соответственно

$$(2{,}19 - 2) \cdot 10^6 = 2 \cdot 10^5 \text{ эВ} = 2 \cdot 10^7 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, когда два ядра объединяются, мы вправе ожидать выделения

энергии в количестве $\approx 2 \cdot 10^7$ кДж/моль. При расчете энтальпии реакции образования трития по схеме: $2(^2_1\mathrm{H}) \rightarrow {}^3_1\mathrm{H} + {}^1_1\mathrm{H}$, выделившаяся энергия (в соответствии с дефектом массы) оказывается равной $3{,}89 \cdot 10^8$ кДж/моль, что близко к приведенной выше оценке. Таким образом, даже такая простая электростатическая оценка дает ответ на основной вопрос: *Почему в процессе внутриядерных превращений выделяется такое большое количество энергии?*

Для оценки энергии, необходимой для разрыва межнуклонной связи, по аналогии с расчетом энергии диссоциации молекул, мы должны предположить, что происходит изменение электронной теплоемкости. Это может быть сделано с помощью уравнения (35), т.е. необходимо определить $K$ в этом уравнении, что и дает возможность найти затем $\Delta G$.

$$\Delta G = \Delta H\,(1 + K)$$

где $K = (-T_2 / (T_2 - T_1)) \ln (T_2 / T_1)$.

В случае образования внутриядерной связи $\Delta \mathrm{H}$ в $10^5$ аз больше, чем при образовании молекулы водорода. Следовательно, и температура диссоциации ядер (разрыва внутриядерных связей) также будет в $10^5$ раз выше, т.е. составит $3000 \cdot 10^5 = 3 \cdot 10^8$ К. В этом случае, как и в случае молекулярного водорода, $T_1$ представляет собой температуру размораживания протона, т.е. $T_1 \approx 3000$ К.

Тогда, в соответствии с уравнением (35) и с учетом того, что $T_1 << T_2$, т.е. $T_2/(T_2 - T_1) \approx 1$, для $K$ будем иметь

$$K \approx -\ln(T_2/T_1) \approx -\ln(T_1 \cdot 10^5/T_1) \approx -11$$

Таким образом, соотношение между энтропийным и энтальпийным вкладом во внутриядерную энергию близко к 10.

Теперь сравним, как это мы делали ранее, приведенное выше объяснение, с объяснением, построенным на предложении об изменении энергии за счет дефекта массы. Напомним ещё раз, что до сих пор даже не предложено гипотезы механизма перехода массы хотя бы в один из перечисленных видов энергии. Новая сущность (сильные взаимодействия) была введена в виде гипотезы о силах, связывающих частицы в ядре. Единственным подтверждением этой теории может служить действительно большое количество энергии, выделяющейся в процессе ядерной реакции, и коррелирующие с дефектом массы, который определяется уравнением $E = mc^2$. Однако это уравнение описывает выделение энергии массой $\mathrm{m}$, когда её скорость близка к скорости света, т.е. с физическим явлением, никогда не происходящим при ядерных реакциях, поскольку не

существует масс, движущихся со скоростью, близкой к скорости света. В рамках такого несоответствия так называемое объяснение не дает никакого представления о возможном механизме перехода массы в энергию.

Предложенное нами объяснение выделения энергии в ходе внутриядерных реакций построено на законах электродинамики и не требует введения никаких новых сущностей. Кроме того, следующие экспериментальные данные также говорят в пользу нашего подхода. Экспериментально было доказано, что для разрыва связи между нуклонами, необходимо гораздо больше энергии, чем её выделяется при образовании межнуклеарной связи. В рамках общепринятой интерпретации этот факт находится в противоречии с законом сохранения материи (масса + энергия = const). В ядерных реакциях:

$$m_1 + m_2 \rightarrow m_3 + Q_1$$

$$m_3 \rightarrow m^1{}_1 + m^1{}_2 - Q_2$$

где $(m_1 = m^1{}_1;\ \ m_2 = m^1{}_2)$; $Q_1$ и $Q_2$ достаточно различны, $Q_2 >> Q_1$.

В нашем подходе это полностью вытекает из уравнения (35). Дополнительный расход энергии связан с уменьшением электронной энтропии, происходящем вследствие разрыва межнуклеарной связи. В соответствии с выполненными выше количественными оценками, соотношение между энтропийными и энтальпийными вкладами в межнуклеарную связь составляет примерно 10:1. Именно поэтому мы можем говорить, что изменение энтропии является тем фактором, который определяет основной расход энергии, необходимой для разрушения межнуклеарных связей.

Гипотеза о том, что энтропия является определяющим фактором в образовании внутриядерных связей, впервые была высказана Н.Бором. Выполненные эксперименты показали, что энергетические спектры частиц, образующихся в процессе диссоциации ядер, очень похожи на те, которые были рассчитаны на основе предположения о детерминирующей роли энтропийного вклада во внутриядерные связи.

Предложенное объяснение позволяет нам ответить и на вопрос: *Почему для разрыва внутриядерных связей необходима температура $10^8$ К, тогда как в присутствии нейтронов эта температура на 5 порядков ниже?* Аналогия с физическими силами, удерживающими атомы в молекуле и нуклоны в атомном ядре, позволяет предположить, что механизм разрыва внутриядерных связей в присутствии нейтрона очень похож на механизм разрыва химической связи в молекулах в присутствии радикалов. Проще всего это объяснить протеканием процесса в три стадии:

*ассоциация — электрон-нуклонная изомеризация — диссоциация с выделением нейтронов,*

т.е. реакция протекает по нейтронному цепному механизму, включающему маршруты ассоциации, изомеризации и диссоциации. Цепной механизм ядерных превращений имеет более чем солидную экспериментальную базу. Предложенная интерпретация внутриядерных сил объясняет основной их характер – их короткое действие. Энергия взаимодействия круто обрывается, когда расстояние между нуклонами в атомном ядре выходит за $10^{-5}$ Å. Поэтому короткодействие внутриядерных сил, которые названы сильным взаимодействием, не представляют собой некоего специфического рода сил, а определяются просто радиусом, по которому отрицательный заряд вращается вокруг положительного заряда.

## *4.15. Силы FuS (F−сила и S−энтропия)*

*Что общего между силами, связывающими небесные тела, силами, связывающими атомы в молекулу, и силами, связывающими нуклоны в ядро?*

Во всех этих случаях относительно медленно движущиеся заряженные тела связываются зарядами, движущимися с большой скоростью. Когда энергия подводится к такой системе, последняя переходит от одного состояния равновесия к другому, поскольку скорость образования, например, молекул из атомов гораздо выше скорости распада молекулы на атомы. В случае распада происходит изменение, как энергии системы, так и ее энтропии. Сила, действующая в системе, является первой производной от свободной энергии и может быть разложена на две составляющие: F (первая производная от энтальпии) и S (первая производная от энтропии).

Соотношение вклада энтропии и энтальпии в общую энергию, связывающую макротела, атомы и нуклоны, изменяется как 0:1:10. От принятых сегодня силы взаимодействия *F*и*S* отличаются не только присутствием энтропийного члена, но и свойствами силы *F*, имеющей электростатическую природу. Эта сила определяется другим законом, характеризующим зависимость силы от зарядов и расстояния; этот закон отличается от закона Кулона не только количественно, но и качественно. Качественное отличие заключается в том, что существуют некоторые оптимальные заряд и расстояние, при которых сила притяжения максимальна. Увеличение одноименных зарядов связываемых тел выше оптимального значения и уменьшение расстояния приводит сначала к уменьшению притяжения, а затем превращению силы притяжения в силу отталкивания. Т.е. данная модель не только объясняет притяжение между одноименными зарядами, но и отталкивание между ними.

Это приводит к заключению о том, что притяжение и отталкивание между телами,

связанными такими силами, определяется расстоянием и величиной заряда. Модель, интерпретирующая взаимодействие, описываемое *F*и*S*, изображается двумя идентичными зарядами, между которыми вращается заряд, противоположный им по знаку. Модель химической связи (частный случай данной модели) описывает и взаимодействие космических тел, и взаимодействие нуклонов в ядре. Модель ядра и молекулы описывает и схему взаимодействия космических тел. А эти системы с самоорганизующимися зарядами — отрицательный и положительный заряды вращаются друг относительно друга — по размерам отличаются одна от другой примерно в $10^{25}$ раз.

Планеты Солнечной системы расположены на расстоянии около $10^{12}$ см, расстояние между ядрами в молекуле составляет ~ $10^{-8}$ см, тогда как расстояние между нуклонами в ядре равно примерно $10^{-13}$ см. Все эти системы (космические тела, молекулы, ядра) по организации и взаимодействию зарядов весьма похожи и имеют фундаментальный характер. Общий характер взаимодействия таких систем в шкале $10^{25}$ позволяет сделать также предположение о том, что организация зарядов и физическая природа взаимодействия этих систем в границах $10^{12}$ — $10^{-13}$ см в большей или меньшей степени идентичны. В случае, когда расстояние становится существенно больше, чем указанная нижняя граница, взаимодействие между системами хорошо описывается законом Кулона, т.е. силы Кулона являются просто частным случаем *F*и*S*.

Электрон можно представить в виде системы, в которой два отрицательных заряда связаны, например, одним положительным зарядом. Связь в атоме между электроном и протоном может быть образована идентично связи, например, между атомами натрия и фтора в молекуле NaF, поскольку физическая природа связей в обоих случаях одинаковы. Таким образом, между атомами, молекулами и ионами на расстоянии $10^{-6}$ см (т.е. в 100 раз больше, чем внутриатомные расстояния) взаимодействие хорошо подчиняется закону Кулона.

Согласно

http://www.krugosvet.ru/articles/23/1002307/1002307a9.htm#1002307-L-115

«Главная задача фундаментального изучения материи состоит в том, чтобы как можно больше узнать обо всех возможных ее формах, т.е. установить, какие бывают элементарные частицы и каковы их свойства, объяснить, почему наша Вселенная содержит именно эти, а не другие разновидности частиц. В 1970-х годах возникла теория, в которой элементарные частицы считались состоящими из еще более фундаментальных «кирпичиков» материи – кварков. Сначала кварков было всего три, затем их стало 12, а чуть позже – 15. Как это часто бывало в прошлом с другими

теориями материи, с каждым таким расширением списка частиц усиливалось подозрение, что теория кварков при всей ее привлекательности все же не является подлинно фундаментальной».

Исключение нейтральной массы из необходимых для построения теории строения материи исходных сущностей, доказательство того, что объекты микро и макромира в интервале 25 порядков по величине состоят из положительно и отрицательно заряженных частиц соединяемых между собой силами FиS позволяет по новому подойти к объяснению строения материи и теории элементарных частиц. Логично предположить, что если способы организации материи одинаковы в интервале 25 порядков ($10^{12}$ — $10^{-13}$ см), то этот же способ организации материи наиболее вероятен и для частиц с радиусом меньше чем $10^{-13}$см. т.е. логично предположить, что **все** материальные частицы являются комбинациями положительно и отрицательно заряженных частиц. Эффективный заряд (заряд, определяющий их гравитационные и инерциальные свойства) систем, состоящих из зарядов, зависит от композиции зарядов (расстояний между зарядами и геометрии их расположения) и определяется согласно электростатическим законам их зарядов суперпозицией. «Напряженность поля системы зарядов равна векторной сумме напряженностей полей, которые создавал бы каждый из зарядов системы в отдельности» (см. И.В.Савельев кн.2 стр.19). Как было показано при объяснении электронных спектров молекулы водорода, при сообщении энергии системам, состоящим из зарядов, меняется расстояние между зарядами и геометрия их расположения и, соответственно, меняется эффективный заряд системы (частицы, состоящей из зарядов). Изменение эффективного заряда в свою очередь приводит к изменению инерциальных и гравитационных свойств частицы, которые определяются ее эффективным зарядом. Наличие реакции электронной изомеризации, исключение нейтральной и неструктурированной нейтральной массы, как независимой сущности, выяснение наличия электромагнитной массы и ее зависимости от внутреннего строения систем, выяснение физической природы химической связи – главное сравнительно пологого минимума в этих системах обеспечивающих свободное движение связывающих электронов вдоль связи без существенного изменения энергии частицы, и изменения радиуса орбиты вращения связывающих электронов при возбуждении как молекул так и атомов, позволяет подойти по-новому к теории элементарных частиц.

В космических лучах, и фазотронах устойчивые в невозбужденном состоянии частицы являются возбужденными. В этих условиях возможно появление практически бесчисленного числа электронных, электрон – позитронных и электрон – ядерных

изомеров различающихся по всем измеряемым параметрам: заряду, электромагнитной массе, времени жизни и т.д.

## *4.16. О волновых свойствах микрочастиц*

Волновые свойства микротел будоражили умы физиков последние 60 лет. Гипотеза относительно возможности таких волн является, наверное, одной из самых нефизических гипотез физики. Уравнение Де Бройля с самого начала воспринималось как достаточно безумное. И действительно, волновые свойства частиц стали примером *физического явления, которое человеческий мозг постичь не в состоянии.*

Однако вернемся к уравнению Де Бройля и опытам Дэвиссона и Джермера. В уравнение Де Бройля ($\lambda = h/(mv)$) входит масса, т.е. наличие этого соотношения, подтвержденного экспериментально, является свидетельством того, что масса действительно существует.

*Что более всего настораживает в проблеме волновых свойств частиц?*

В первую очередь, отсутствие критических работ или хотя бы критических теоретических и экспериментальных обзоров работ, которые подтверждали бы количественно уравнение Де Бройля. Это, вероятно, связано со следующим. Начиная с 1920-х гг. в процессе изучения строения атома и внутриядерных реакций, физики столкнулись с рядом вопросов, ответить на которые оказалось невозможно.

1) Почему атом устойчив?

2) Почему вращающийся электрон не излучает энергию?

3) Почему рассчитанная энергия связи в молекуле водорода в два раза меньше экспериментальной (при расчете предполагалось, что электрон обладает только корпускулярными свойствами)?

4) Почему электроны в атоме располагаются на соответствующих слоях?

При разрешении этих вопросов научное сообщество отметило ограниченные возможности человеческой логики, что открыло путь для утверждения непонимаемых и, соответственно, необъясняемых квантовомеханических объяснений химических и физических явлений (химической связи, химической реакции, строения и электропроводности твердых тел, внутриядерных сил и.т.д.)

На этом фоне появление гипотезы Де Бройля было естественным явлением. Ее немедленное научное признание связано с ее теоретическим подтверждением в виде принципов и корреляций, предложенных Бором, Шредингером и Борном. Финальным аккордом, окончательно убедившим научный мир в наличии волновых свойств у микрочастиц, явилось фантастическое совпадение результатов квантовомеханического

расчета и эксперимента. Это совпадение для энергии связи в молекуле водорода, рассчитанной по уравнению Шредингера Колосом и Вольневичем, совпадало до шестой значащей цифры.

Сравнение результатов расчета и экспериментальных работ Дэвиссон и Джермера может быть сделано на основе их публикаций (*Nature*, 1927, V. 119, p. 558–560; *Physical Review*, Ser. I, 1927, V. 30, p. 705–740).

Согласно этим публикациям, расхождение между длиной волны электрона, найденное в экспериментах и рассчитанное по уравнению Де Бройля, не превышало 5%. Расчетные данные давали значения 0,939; 0,971; 1,04; 1,09 и 1,51 Å, тогда как экспериментально было найдено 0,89; 0,94; 1,06; 1,04 и 1,49 Å соответственно. Только в двух случаях из восьми расхождение между расчетными и экспериментальными данными составило 10%.

Согласно данным Дэвиссона и Джермера, основным доказательством справедливости уравнения Де Бройля явилось обнаруженная ими дифракция электронов, рассчитанная в соответствии с соотношением:

$$n(\lambda mv/h)$$

где $n$ — натуральный ряд чисел, $\lambda$ — длина волны электрона, Å; $m$ — его масса; $v$ — его скорость; $h$ — постоянная Планка.

К сожалению, в первой публикации Дэвиссона и Джермера данные эксперимента по определению длины волны электрона были приведены без оценки степени точности экспериментов, поэтому их вряд ли можно считать корректными. И, действительно, близость результатов расчета и экспериментального определения длины волны, приведенных в статье, подчеркивает стремление авторов подтвердить гипотезу Де Бройля.

В последующих статьях Дэвиссон и Джермер не приводят каких-либо конкретных данных, касающихся длины волны; они просто отмечают, что наблюдаемое ими явление хорошо объясняется в рамках гипотезы Де Бройля. Важным фактом, свидетельствующим об отсутствии волновых свойств у микрочастиц, являются классические опыты Резерфорда, выполненные более чем за 10 лет до появления гипотезы Де Бройля. В 1911 г. Резерфорд опубликовал свою наиболее известную работу, в которой предложил планетарную модель атома и определил размер атома и атомного ядра (*Phil.Mag.*,1911, V. 21, p.669–688). В этих исследованиях $\alpha$-частицы рассматривались как просто частицы. Размер ядра атома золота, согласно расчетам Резерфорда, составлял менее $10^{-12}$ см, скорость $\alpha$-частиц $1{,}8 \cdot 10^{9}$ см/с. Согласно уравнению Де Бройля, при такой скорости длина волны $\alpha$-частицы должны быть $6{,}52 \cdot 10^{-13}$ см. Сегодня достоверно известно, что радиус атомного ядра золота равен $10^{-13}$ см, т.е. длина волны $\alpha$-частицы по Де Бройлю соизмерима с размерами атомного ядра, определенного в экспериментах Резерфорда. Следовательно, α-частицы должны были бы

огибать ядра, и было бы невозможно наблюдать те α-частицы, траектория которых оказывалась направленной в сторону, противоположную движению всего потока. При математической обработке результатов эксперимента предполагалось, что α-частицы представляют собой просто корпускулы и размер ядра, найденный в этих экспериментах, оказался весьма близким к тому, который был найден с использованием более совершенной техники.

Таким образом, из опытов Резерфорда следует, что α-частицы не обладают волновыми свойствами. Кроме того, это не вытекает из наших расчетов водородо- и гелийподобных атомов. Расхождение в расчете энергии водородоподобных атомов на основе электростатики и экспериментального ее определения не превышает 0,1%. Для гелийподобных атомов с ядром, заряд которого более 20, расхождение расчета по простой электростатической модели с экспериментом практически такое же. Расчет по этой же модели для молекулы водорода дает расхождение с экспериментальными данными не более 4%.

В конце 1990-х гг. правильная интерпретация физической природы волновых свойств микрочастиц составляла главную проблему теоретической физики. В свете обсуждавшихся выше сведений волновые свойства микрочастиц не следуют из тех экспериментов, в которых не ожидалось их проявление, что фактически свидетельствует об их отсутствии. Поэтому в настоящее время не должно существовать фундаментального вопроса о физической природе волновых свойств микрочастиц; осталась лишь проблема, связанная с объяснением явления дифракции электронов, которое наблюдалось в эксперименте с микрочастицами. В экспериментах с дифракцией микрочастиц поток таких частиц сопровождается потоком электромагнитного излучения, максимальные кванты которого близки к энергии электронов. В рамках этого подхода (модели) может существовать несколько объяснений этого явления.

Так, например, можно предположить, что явления, характерные для волны (интерференция и дифракция), непосредственно связаны с электромагнитным излучением, которое сопровождает поток электронов т.к. при бомбардировке металлической пластинки электронами появляется электромагнитное излучение. С другой стороны можно предположить, что электроны начинают колебаться в электро-магнитном потоке, сопровождающем поток электронов.

Рассмотрим оба предположения в порядке поступления.

Первое предположение - поток электронов инициирует электромагнитное излучение. Минимальная длина волны электромагнитного излучения вызванного потоком электронов с энергией 100 эВ, как это показали Дэвиссон и Джермер своей статье, должна составлять:

$$\lambda_{min} = 12400/100 = 124 \text{ Å}$$

Соответственно дифракция таких волн на кристалле никеля не должна быть выше 1% от появившихся в ходе эксперимента электромагнитных волн, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле никеля равны 0,9 Å.

Поскольку длина волны электромагнитного излучения обратно пропорциональна его энергии, а его энергия равна кинетической энергии падающих на пластинку электронов, которая в свою очередь равна $mv^2/2$, на основе первого предположения следовало ожидать, что длина волны электромагнитного излучения определяемая в экспериментах Дэвиссона и Джермера должна быть обратно пропорциональна квадрату скорости падающих на пластинку электронов.

Второе предположение – электромагнитное излучение, образовавшееся в результате соударения электронов с пластинкой, сопровождает электронный поток. Как и в первом случае давайте на основе этой модели также определим ожидаемую зависимость длины электронной волны от скорости движения электронов.

Схема возникновения электромагнитного излучения (включая рентгеновское) и схема экспериментов, выполненных Дэвиссоном и Джермером, приведены на рис. 38 и 39.

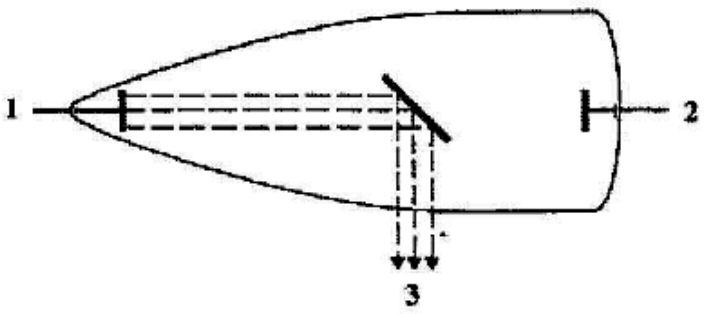



**Рис. 38. Схема рентгеновской трубки:**

**1 – катод; 2 – анод; 3 – поток рентгеновских лучей.**

Различие в методах, описанных в литературе, состоит только в напряженности поля. При получении рентгеновского излучения ускорение электронов осуществляется наложением энергии от 30 до 50 кэВ, тогда как Дэвиссон и Джермер использовали энергию от 50 до 350 эВ (т.е. на три порядка меньшую).

Известно, что энергия электромагнитного излучения $(E_{\text{рад}})$ равна энергии сталкивающихся с пластинкой электронов, т.е.

$$E_{\text{рад}} = mV_1^2/2 \qquad (77)$$

где $m$ – масса; $V_1$ – скорость электронов.

В своих экспериментах Дэвиссон и Джермер предположили, что энергия

отскакивающих от пластинки электронов близка к энергии первичного пучка, т.е.

$$mV_1^2/2 = mV_2^2/2 \qquad (78)$$

где $V_1$ и $V_2$ – скорости соответственно исходящих и рассеивающихся электронов.

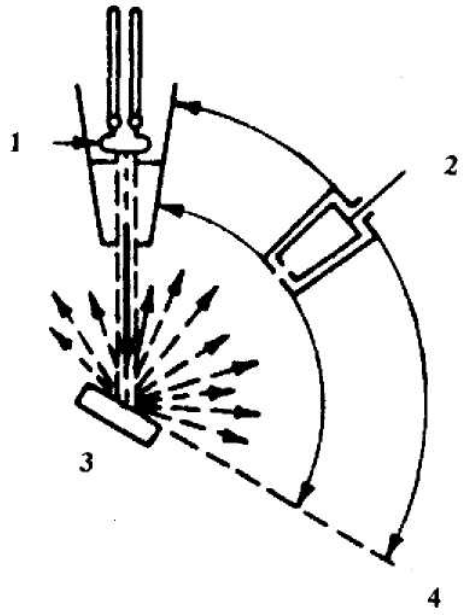



**Рис. 39. Экспериментальное устройство для исследования рассеивания электронов кристаллом в экспериментах Дэвиссона и Джермера:**

**1 –вольфрамовая нить; 2 – выход к гальванометру; 3 – никелевый кристалл; 4 – потенциал 83 Вольт, угол падения 30$^o$.**

При изучении взаимодействия электромагнитного излучения с кристаллом металла (отражения электромагнитного излучения от поверхности металлического кристалла) согласно статье Дэвиссона в книге Мир атома (The World of the Atom vol.II Basic Books, Inc. p.1149 1966) было найдено, что отраженное электромагнитное излучение вызвано колебаниями положительно заряженных ядер атома металла, и частота этих колебаний совпадает с частотой излучения. Схема этих взаимодействий представлена на рис. 40.

Согласно рис. 38 и 39 пучок рассеиваемых электронов в экспериментах Дэвиссона и Джермера сопровождался потоком электромагнитного излучения. Согласно диаграмме, иллюстрирующей селективное отражение Х-лучей от кристалла: (рис. 40), электроны должны колебаться с частотой этого электромагнитного излучения. Как известно, частота электромагнитного излучения может быть найдена из уравнения Планка:

$$\nu = E/h \qquad (79)$$

Из уравнений (77) и (79) получаем:

$$\nu = mV_1^2/2h \qquad (80)$$

Длину волны λ колебания электронов с частотой ν и скоростью $V_2$ получаем из уравнения

$$\lambda = V_2/\nu \qquad (81)$$

а из уравнений (80) и (81) получаем:

$$\lambda = 2hV_2/(mV_1^2) \qquad (82)$$

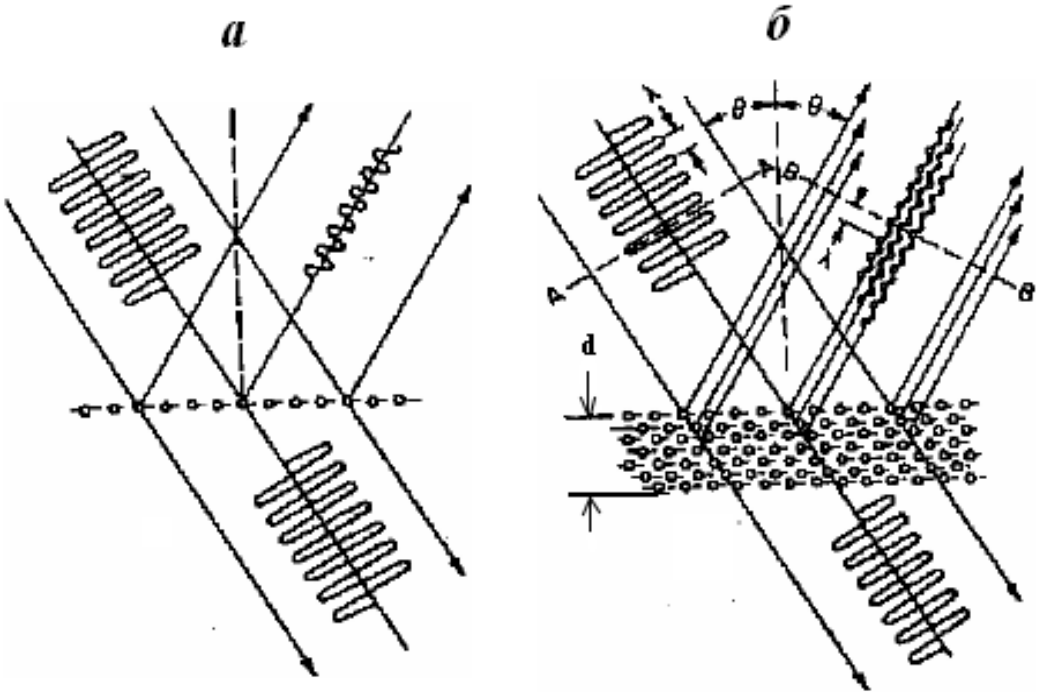



**Рис. 40. Диаграмма, иллюстрирующая селективное отражение Х-лучей от кристалла:**

***а* − отражение от одного слоя атомов; б − отражение от большого числа слоев атомов.**

Поскольку из уравнения (78) следует, что $V_1 = V_2$, окончательно получаем для длины волны электрона:

$$\lambda = 2h/(mV_1) \qquad (83)$$

Уравнение (83) практически идентично уравнению Де Бройля.

Как уже отмечалось, во всех опытах, которые предпринимались для экспериментального подтверждения волновых свойств микрочастиц и обратно пропорциональной зависимости длины волны от скорости и массы этих частиц, поток частиц всегда сопровождался потоком соответствующего электромагнитного излучения, энергия которого была близка к энергии самих частиц.

Это электромагнитное излучение появляется во всех случаях т.к. оно возникает при

столкновении электрона с любым материальным телом (поверхностью аппаратуры, дифракционными решетками и т.д.).

Т.к. скорость электронов на несколько порядков ниже скорости электромагнитного излучения, поток электронов падающих на пластинку также в результате взаимодействия с идущим ему, в данном случае навстречу, электромагнитным излучением превращается в волновой поток, длина волны которого практически равна длине волны электронного потока, который сопровождается электромагнитным излучением.

Из двух приведенных объяснений дифракционной картины, наблюдаемой при изучении взаимодействия электронов с кристаллами металла, мы отдаём предпочтение второму из предложенных нами объяснений, т.к. это объяснение приводит, в отличие от первого к уравнению Де Бройля и, соответственно, к совпадению зависимостей следующих из этих объяснений с зависимостями определенными в экспериментах Дэвиссона и Джермера. Это объяснение позволяет понять причину дифракции в опытах с электронами, бомбардировавшими кристалл никеля, и в опытах с другими микрочастицами.

Единственным отличием уравнения (83) от уравнения Де Бройля является наличие в уравнении (83) коэффициента 2. Это различие имеет, по крайней мере, три объяснения.

1. Во всех экспериментах по дифракции микрочастиц не предпринимались особые усилия для точной оценки длины волны. Вместо этого ученые вели разговоры об экспериментальном подтверждении гипотезы и зависимости длины волны Де Бройля от массы микрочастицы и скорости ее движения.

2. Если длина волны в два раза больше, чем это следует из уравнения Де Бройля, то дифракция все равно должна наблюдаться, но только в том случае, когда рассеиваемые лучи взаимодействуют с каждым нечетным рядом в металле.

3. Если бы Де Бройль предположил, что в отличие от электромагнитного излучения, энергия частиц $E$ имеющих массу, скорость которых более чем на порядок меньше скорости света, должна описываться обычным уравнением:

$$E = mV^2/2 \qquad (84)$$

а не уравнением $E = mV^2$. Тогда длина волны $\lambda$ микрочастиц должна быть равна

$$\lambda = 2h / (mV),$$

т.е. точно такой же, как и по уравнению (83).

***

Приведенные выше объяснения, сделанные в рамках нового, предлагаемого нами подхода, иллюстрируют гораздо большую эффективность электродинамического подхода по

сравнению с механическим. Кроме того, мы хотим напомнить еще раз, что для объяснения ряда явлений мы использовали в основном экспериментально подтвержденные сведения и несколько экспериментально установленных взаимодействий (взаимодействие зарядов и некоторые электромагнитные взаимодействия). Таким образом, для исключения старой сущности массы (незаряженной материи и ее инерциальных и гравитационных свойств) и новых сущностей, введённых в XX веке, таких как электрон, волна, обменные взаимодействия, приводящие к появлению сильных и слабых сил и т.д. и т.п. из соответствующих объяснений вполне достаточно использовать основные законы электростатики и только некоторые положения электродинамики.

## *4.17. Общее заключение*

В этом разделе мы хотим обобщить результаты наших работ по физике и химии, опубликованных в 1980–1997 гг.

Основными разработками, позволившими лучше понять природу химических явлений, явились следующие:

- теория химической связи;
- теория химического строения;
- теория химических реакций;
- разъяснение связи между химическими и физическими свойствами веществ, числом электронов в наружной электронной оболочке атомов, значением первого потенциала ионизации и сродством атомов к электрону.

Основными направлениями в физике, приведшим к новым результатам, были:

- объяснение физической природы химической связи;
- объяснение физической природы химических превращений;
- объяснение электронных спектров молекул;
- объяснение аномального расхождения результатов эксперимента и теоретического расчета теплоемкости водорода при температурах, превышающих 2000 К;
- унификация объяснений физической природы гравитации, инерции, электростатики, электродинамики и сильных внутриядерных взаимодействий;
- объяснение электрической природы массы и исключение этого понятия как некой независимой сущности;
- переход от механической интерпретации мира к электротермодинамической.

Основными новшествами в научной методологии являются:

- разработка новых подходов (если бы Ньютон знал!);
- роль расчета и эксперимента в теории.

Новшествами в области изменения в химическом и физическом образовании следует считать:

- отмеченную некорректность в объяснениях ряда явлений в современных учебниках;
- разработку основы для новых учебников.

Теперь кратко рассмотрим поименованные выше основные положения наших разработок.

### *4.17.1. Теория строения и теория химической связи*

В работах указанного ранее периода были даны ответы на вопросы, возникавшие по ходу развития химической науки от алхимии до электронной химии. Что касается электронной химии, то еще в 1930-х гг. считали, что структура и превращение веществ определяются изменением энергии электронов наружных электронных слоев атомов.

На основе изучения свойств химических веществ и заключений, сделанных Менделеевым, Бутлеровым, Льюисом и Полингом, были сформулированы правила, позволившие достаточно точно объяснить и предсказать строение, химические и физические свойства различных соединений. Периодический закон Д.И. Менделеева, правило Льюиса, правило резонанса и др. действительно позволили предсказать свойства и пространственную структуру многих химических веществ. Открытие огромного числа химических превращений (особенно в органической химии) позволило во многих случаях предложить методы синтеза новых соединений.

В начале XIX столетия был сформирован научный фундамент химии: *атомно-молекулярная теория строения и превращений химических веществ.* В рамках этой теории было установлено, что химические вещества (молекулы) состоят из атомов, связанных друг с другом химическими связями. А.М. Бутлеров сформулировал теорию строения органических веществ (в первую очередь, правило о четырехвалентности углеродного атома), позволившую понять структуру органических соединений. Правила Льюиса и резонанса дали возможность предсказывать строение как органических, так и неорганических веществ.

Однако одновременно с этим возник вопрос о физической природе химической связи. Неясными оставались и следующие вопросы:

*Почему только два электрона (по одному от каждого атома), а не один или три, участвуют в образовании связи? Почему эти электроны, образующие химическую связь, стремятся достроить наружный слой атома до строения наружной оболочки ближайшего инертного газа? Почему есть исключения из этого правила?*

Все эти вопросы возникли в ходе развития традиционной (классической) химии как науки. Начиная с 1930-х гг., традиционное направление в химической науке было заменено квантово-химическим, которое, как было показано еще в 1980 г., явилось ошибочным.

Начиная с 1980-х гг., мы продолжаем традиционное направление в химии, призванное углубить понимание основных химических явлений. Совершенствование наших представлений о физической природе химической связи, включает переход от заключения о том, что *в процессе образования химической связи энергия выделяется,* к объяснению, *почему это происходит (качественное объяснение влияния энталъпийного фактора)* и *какое количество энергии в действительности выделяется системой (количественное влияние энталъпийного фактора при образовании гомо- и гетероатомных молекул).*

Мы объяснили, почему энергия, необходимая для термического разрушения химической связи больше, чем разница между электронными энергиями молекулы и атомов, из которых молекула образовалась (качественная оценка влияния энтропийного фактора). Мы количественно оценили влияние энтропийного фактора на энергию разрыва химической связи. Оценка влияния обоих этих факторов (энтальпийного и энтропийного) позволила нам получить систему из трех алгебраических уравнений с тремя неизвестными (система уравнений, в дальнейшем), описывающих модель, по которой ковалентная (гомо- и гетероатомная) связь образуется, когда связывающие электроны начинают вращаться в плоскости, перпендикулярной оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. При выводе системы уравнений было принято, что электроны представляют собой частицы с определенными массой, зарядом и скоростью движения по орбите.

Решение этой системы уравнений в случае молекулярного водорода показало, что расчетное значение энергии связи не более чем на 4% отличается от экспериментально найденного, что подтверждает адекватность модели реальной картине. Эта система уравнений позволила углубить наше понимание химического строения различных веществ. Решение этой системы уравнений дало возможность понять физическую сущность химической связи и смысл основных законов и правил, например, правила Льюиса и дополнений к нему, которые объясняют исключения из этого правила (избыток электронов, правило резонанса и т.п.).

Система уравнений позволила рассчитать оптимальное число связывающих электронов и радиус орбиты, по которой эти электроны вращаются. С ее помощью оказалось возможным оценить функциональную зависимость энергии связи в двухатомной молекуле от первых потенциалов ионизации связываемых атомов и числа связывающих электронов. Было найдено, что при равенстве первых потенциалов ионизации взаимодействующих атомов зависимость энергии связи от первого потенциала ионизации имеет форму параболы. В случае разных значений первых потенциалов ионизации атомов энергия связи возрастает пропорционально разности первых потенциалов ионизации этих атомов.

Решение системы уравнений дало возможность рассчитать параметры химической связи: длину связи, полярность связи, радиус орбиты, на которой вращаются связывающие электроны, а также радиусы орбит, на которых находятся несвязывающие электроны. Все выполненные расчеты находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными при обработке доступных экспериментальных данных по определению первых потенциалов ионизации, энергии, длины и полярности связи.

Согласно модели, корректность которой доказана сравнением расчетных и экспериментальных данных, в случае, когда один атом связывается с несколькими атомами, ковалентные химические связи имеют определенную направленность. Углы между связями определяются силами отталкивания между связывающими электронами, что приводит к изменению взаимного положения орбит, на которых эти электроны вращаются. Расчет радиуса орбит, на которых находятся несвязывающие электроны, показал, что он больше радиуса орбит со связывающими электронами. Согласно этой модели, отталкивание между парами электронов возрастает пропорционально увеличению радиуса орбиты, на которой эти электроны находятся. Таким образом, согласно модели, силы отталкивания возрастают в следующем ряду:

несвязывающая пара—несвязывающая пара < несвязывающая пара—связывающая пара < связывающая пара—связывающая пара.

При расчетах на основе модели в основном наблюдается хорошее соответствие между результатами расчета и эксперимента. Однако имеет место существенное расхождение данных для ряда элементов, названных нами *аномальными.* Аномально низкое значение энергии связи, по сравнению с рассчитанными на основании модели, имеют связи в двухатомных молекулах инертных газов и элементов с двумя электронами в наружной оболочке атомов.

Было обнаружено, что аномально низкая энергия связи в молекулах, образованных аномальными элементами, объясняется тем фактом, что все эти элементы, в отличие от

обычных, имеют отрицательное значение сродства к электрону.

В результате решения системы уравнений было обнаружено, что в процессе образования ковалентной связи оба связывающих электрона входят в наружные электронные слои каждого из связываемых атомов. Таким образом, в результате возникновения химической ковалентной связи число электронов в наружном энергетическом уровне каждого из связываемых атомов увеличивается на один. Совпадение группы аномальных элементов (т.е. имеющих отрицательное значение энергии сродства к электрону) с группой атомов, при образовании из которых двухатомных молекул энергия связи очень мала, говорит о том, что при образовании таких молекул необходимо затрачивать дополнительную энергию, для того чтобы заставить связывающий электрон одного атома войти в наружную оболочку другого атома.

Было установлено, что аномальное поведение атомов является следствием межэлектронного отталкивания в наружных электронных слоях. Взаимное отталкивание электронов в одном слое объясняет, почему в атомах электроны действительно распределены по энергетическим слоям. Число электронов во внутренних слоях всех элементов определяется только общим их числом и в каждом периоде элементов является одним и тем же. Поскольку в каждом внутреннем слое, начиная со второго и включая наружный в случае элементов 2-го и 3-го периода, число электронов не может быть больше восьми, при увеличении заряда ядра (т.е. порядкового номера элементов) свойства элементов изменяются периодически. В соответствии с электростатикой первые потенциалы ионизации атомов и сродство атомов к электрону также изменяются периодически. Число электронов в наружной оболочке атомов, их первые потенциалы ионизации и энергии сродства к электрону, как было показано, определяют физические и химические свойства элементов: валентность, энергию связи, реакционную способность и т.д.

Понимание физической природы аномального поведения элементов помогло нам объяснить физическую природу валентности; связь между первым потенциалом ионизации, сродством к электрону и числом электронов в наружном энергетическом слое с физическими и химическими свойствами элементов и природу их периодического изменения; физический смысл Периодического закона.

Кроме того, нам удалось углубить понимание правила Льюиса. Вместо простой констатации факта о том, что *молекула образуется из атомов, которые связываются друг с другом за счет образования совместной пары электронов, расположенных на атомных орбиталях связываемых атомов, и что наиболее важным условием образования стабильного соединения является стремление атомов достраивать свою наружную электронную оболочку до конфигурации ближайшего инертного газа,* мы предложили

следующее объяснение.

Согласно решению системы уравнений стало понятным следующее.

- Минимальное количество энергии в процессе образования двухатомных молекул достигается, когда два электрона (не один и не три) вращаются между связываемыми атомами на орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов.
- Каждый из связываемых атомов предоставляет по одному электрону для образования ковалентной химической связи (т.е. число электронов в наружной оболочке атома определяет количество ковалентных связей, которые данный атом может образовывать);
- В процессе образования ковалентной связи число электронов в наружном энергетическом слое каждого из взаимодействующих атомов увеличивается на единицу.

Межэлектронное отталкивание (между электронами наружных энергетических слоев) лимитирует число электронов, которые могут войти в наружный электронный слой атома при образовании химической связи. Именно поэтому атомы 5 – 8 групп Таблицы элементов могут образовать только 3 – 0 связей, соответственно. Число электронов в наружной энергетической оболочке атома с учетом дополнительного электрона, пришедшего от другого атома в процессе формирования связи, не может превышать восьми (по крайней мере, для первых 20 элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева).

Корректировка правила резонанса включает понимание физической природы явления, описываемого данным правилом. Стало понятно, что эффект, отраженный в правиле резонанса, связан с явлением электронно-ядерной изомеризации.

Мы также оказались в состоянии ответить на ряд специальных вопросов.

*Почему инертные газы инертны? Почему энергия связи в молекуле $F_2$ меньше, чем в $C1_2$? Почему ртуть, будучи металлом, является жидкостью при комнатной температуре? Почему при образовании молекул атомы достраивают свою внешнюю оболочку до оболочки ближайшего инертного газа?*

### *4.17.2. Теория химических реакций*

Основными вопросами, возникшими в процессе развития теории химических взаимодействий, были следующие.

1) Почему некоторые термодинамически возможные реакции, тем не менее, не протекают?

2) Почему скорость реакции экспоненциально возрастает с ростом температуры?

3) Почему большинство химических реакций протекает с затратой дополнительной энергии (энергия активации), которая как правило значительно меньше, чем термическая

энергия, необходимая для разрушения связи во взаимодействующих молекулах?

Действительно, почему многие химические реакции, происходящие с разрывом первоначальных связей, протекают при нормальных условиях, тогда как для разрыва связей в этих же молекулах их необходимо нагреть до ~ 4000 К. Примеров таких превращений очень много: взаимодействие радикалов и ионов с насыщенными молекулами, каталитические и фотохимические реакции. Третий вопрос никогда даже не поднимался до того, как мы начали работать в этом направлении. Вопреки мнению, господствовавшему до 1980-х гг., о том, что молекулярные реакции протекают по схеме

$$AB + CD \rightarrow AC + BD$$

мы нашли, что такие превращения осуществляются по цепному механизму через образование активных частиц (радикалов, ионов, координационно-ненасыщенных соединений), например:

$$AB \leftrightarrows A + B$$
$$A + CD \rightarrow AC + D$$
$$D + AB \rightarrow DB + A$$

где A, B, D – активные частицы.

Вопреки идеологии, принятой в химической кинетике, мы показали, что активными частицами в химических превращениях являются не частицы или молекулы, обладающие высокой кинетической энергией, а такие частицы, как радикалы, ионы, координационно-ненасыщенные соединения. Было установлено, что взаимодействие этих частиц с насыщенными молекулами протекает через следующие три элементарные стадии:

*Ассоциация — Электронная изомеризация — Диссоциация*

Обычно стадия диссоциации лимитирует общую скорость процесса. Приведенная выше схема протекания химических превращений позволяет дать ответ на все сформулированные в начале этого раздела вопросы, возникшие в ходе развития химической кинетики.

Активные частицы находятся в термодинамическом равновесии с исходными молекулами. Когда температура снижается, происходит резкое уменьшение концентрации активных частиц, что в свою очередь приводит к экспоненциальному замедлению скорости реакции. Эта температурная зависимость скорости реакции объясняет, почему не все термодинамически вероятные реакции протекают при нормальной температуре (вопрос 1) и почему скорость реакции экспоненциально возрастает с температурой (вопрос 2).

Наличие стадии электронной изомеризации в механизме химических превращений отвечает на третий вопрос. Скорость стадии электронной изомеризации на несколько

порядков выше скорости диссоциации. Именно поэтому кинетические параметры электронной изомеризации, в первую очередь энергия активации, не влияют на энергию активации процесса в целом. Таким образом, энергия, необходимая для разрыва связей в молекулах реагирующих веществ, равна энергии активации самой медленной стадии (обычно диссоциации) во взаимодействиях активных частиц с насыщенными молекулами.

В результате электронной изомеризации ковалентная химическая связь, для разрушения которой необходима энергия около 400 кДж/моль, трансформируется в ван-дер-ваальсову связь, для разрыва которой необходимо затратить около 20 кДж/моль. Теперь становится понятным, почему для разрыва связи в присутствии активных частиц требуется несравненно меньшее количество энергии, чем на термическое разрушение химически насыщенных соединений (молекул).

В предложенной схеме становятся понятными все движущие силы химических превращений, в том числе и механизм катализа, ибо *катализатором является вещество, которое способствует образованию несравненно большего количества активных частиц, чем исходные молекулы при той же температуре.*

Второй причиной ускорения химических реакций является увеличение концентрации ассоциатов в системе в присутствии катализатора (К). Так, например, в реакциях

$$AB + K \rightarrow ABK$$
$$ABK + CD \rightarrow ABKCD$$
$$ABKCD \rightarrow AC + BD + K$$

AB и CD являются реагирующими веществами, а AC и BD – продуктами реакции. Ускорение реакции в этом случае (каталитическое действие веществ) может быть объяснено следующим образом. В присутствии катализатора промежуточным соединением является ABKCD, тогда как в его отсутствие соединение ABCD. Скорость реакции в обоих случаях (с катализатором и без) пропорциональна концентрации соответствующих промежуточных соединений. Соотношение же между концентрациями промежуточных соединений ABCD и ABKCD будет определяться энергией связи в этих соединениях. Энергия связи обеих молекул с катализатором гораздо выше, чем их энергия связи друг с другом, поэтому *концентрация промежуточного соединения с катализатором гораздо выше, что и обуславливает большую скорость превращения в присутствии катализатора.*

В результате выяснения физической природы химической связи и механизма химических превращений стала более понятной и физическая природа химических свойств

веществ. В процессе этих исследований была выяснена связь между первыми потенциалами ионизации взаимодействующих атомов и физическими и химическими свойствами веществ, которые образовались из этих атомов. В рамках разработанной нами теории элементарных взаимодействий было найдено объяснение основных корреляций, обнаруженных экспериментально при изучении кинетики основных химических превращений. В ходе этих исследований было изучено влияние растворителя, правило линейности свободной энергии, правило Гринберга, правило резонанса и ряд других, которые считались эмпирическими до появления теории элементарных взаимодействий.

Теперь попробуем просуммировать все сказанное выше. Была выяснена электронная структура молекул, обнаружено, что свойства молекул определяют четыре основных фактора электронной структуры ковалентной связи.

1. Связывающие электроны вращаются на орбите, плоскость которой перпендикулярна оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Эта особенность в электронной структуре молекул объясняет:

а)зависимость энергии связи от числа связывающих электронов и от первых потенциалов ионизации взаимодействующих атомов;

б) зависимость длины связи от первых потенциалов ионизации связываемых атомов;

в) зависимость полярности связи от первого потенциала ионизации связываемых атомов;

г) физическую природу правил теории отталкивания электронных пар.

2. Связывающие электроны одновременно входят в наружный электронный слой каждого из взаимодействующих атомов. Эта особенность электронной структуры объясняет:

а) насыщаемость ковалентной химической связи;

б) правило Льюиса и исключения из него;

в) физическую природу инертности благородных газов;

г) малую энергию связи в молекулах, образованных аномальными элементами.

3. Электроны в молекулах и в молекулярных ассоциатах изменяют свою энергию и пространственное расположение относительно друг друга. Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) физическую природу выравнивания длин и энергий связей, когда один атом связан с другими связями различных типов (явление, описываемое правилом резонанса);

б) причину разрыва в присутствии активных частиц (т.е. ионов, радикалов, координационно-ненасыщенных соединений) химической связи во взаимодействующих молекулах при 400 К, тогда как для термического разрушения этой же связи требуется

4000 К. В свою очередь, физическая природа активности радикалов объясняет механизм взаимодействия насыщенных молекул; это же объясняет и механизм (на физическом уровне) каталитических и фотохимических превращений. Выяснения электронной структуры молекул (G-теория), аномального поведения элементов (Дополнение 1), и физического явления, описываемого правилом резонанса (Дополнение 2) позволило нам объяснить эти физические явления без привлечения упомянутых выше правил и Периодического закона.

4. Электроны в молекулах, в отличие от электронов в атомах, изменяют свою энергию в процессе нагревания молекул и возбуждения колебательной и вращательной степеней свободы. В процессе термического возбуждения молекул при температуре выше 100°С вращательные и колебательные степени свободы начинают размораживаться. Вследствие этого увеличивается расстояние между ядрами атомов, связанных в молекулу, что приводит к уменьшению эффективного положительного заряда. В результате этого увеличивается энергия электронов за счет расходования вращательной и колебательной энергии ядер (процесс этот протекает адиабатически). Электроны в молекулах, в отличие от электронов в атомах, изменяют свою энергию порциями, соизмеримыми с вращательными и колебательными квантам, получаемым в ходе термического возбуждения.

Электроны в молекуле также как и электроны в атомах могут непосредственно поглощать энергию большими (световыми) квантами, но в отличие от атомов, они могут поглощать ее и меньшими (термическими) квантами за счет вращательной и колебательной энергии ядер. Эта особенность электронной структуры молекул объясняет:

а) почему энергия, необходимая для разрушения химической связи, примерно в два раза выше разности между энергией электронов в отдельных атомах и энергией электронов в образовавшейся из этих атомов молекуле;

б) различие в электронных спектрах атомов и молекул.

Далее рассмотрим основные физические аспекты предложенных теорий.

### *4.17.3. Физическая природа химической связи*

До наших работ физическая природа химической связи не была известна. При расчете энергии связи в молекуле водорода с использованием модели, согласно которой связь образуется объединением двух электронов, полученный результат был в два раза меньше экспериментального. При анализе этого расхождения был сделан вывод, что оно связано с тем, что при создании модели предполагалось, что электрон обладает только свойствами частицы, и не были учтены его волновые свойства. Поэтому предположили, что для расчета энергии связи молекулярного водорода надо использовать уравнение Шредингера. Однако для

двухэлектронной системы это уравнение не может быть решено аналитически без введения дополнительных допущений. После того как эти дополнительные допущения были сделаны, был получен результат, отличающийся от данных эксперимента менее чем на 0,001%. Однако это не помогло выяснению физической природы химической связи, поскольку оставались непонятными физическая природа корпускулярно-волнового дуализма электрона, природа взаимодействия частица−волна, причина выигрыша в энергии в результате взаимодействия частиц, как это предполагалось в электростатической модели волна−частица. Введение терминов «обменная энергия», «коммутационное взаимодействие» лишь создавало видимость объяснения, в действительности только усложняя и запутывая проблему.

В процессе наших работ над этой проблемой было установлено, что при выводе и решении уравнения Шредингера для нахождения энергии связи в молекулярном водороде авторы просто решали обратную задачу - подгоняли результаты расчета под экспериментальные данные. Было найдено, что расхождение между значением, полученным простым электростатическим расчетом и экспериментальным значением энергии связи связано с тем, что при анализе экспериментальных данных Ленгмюром учитывалось только изменение ядерной теплоемкости в процессе разрыва химической связи; при этом считали, что электронная теплоемкость, как в молекуле водорода, так и в отдельных атомах водорода равна нулю. Однако нами было установлено, что электронная теплоемкость в молекуле существенно отличается от электронной теплоемкости в атоме и не равна нулю. При учете этой разницы в электронных теплоемкостях атомов и молекул, расхождение в результатах расчета энергии связи в молекуле водорода и ее экспериментального значения, определенного Ленгмюром и другими авторами, не превышает 4%. Это, несомненно, говорит о том, что волновые свойства электронов абсолютно не влияют на энергию связи.

Дополнительным свидетельством корректности модели, учитывающей только электростатические взаимодействия в молекуле, было совпадение основных зависимостей, полученных в результате решения описанной ранее системы уравнений с экспериментально найденными. Это еще раз показало, что лишь электростатические взаимодействия определяют энергию связи в молекулах. Проявление же волновых свойств электронов (дифракция) в опытах Дэвиссона и Джермера было нами объяснено без привлечения этой новой сущности (т.е. корпускулярно-волнового дуализма электронов).

### *4.17.4. Электронные спектры молекул*

Электронные спектры молекул сильно отличаются от спектров атомов, так как они содержат гораздо больше линий — примерно на два порядка. Число линий в молекулярном спектре так велико, что они сливаются в полосы. Полосатый вид

молекулярного спектра в ультрафиолетовой области (области энергий соизмеримой с энергией электронов) противоречил квантовой теории теплоемкости. В рамках квантовой теории теплоемкости, принятой до 1980-х гг., предполагалось, что электроны, как в атомах, так и в молекулах не могут менять свою энергию порциями, меньшими, чем 10 эВ.

Нами было выяснено, что в процессе термического возбуждения молекул, расстояние между ядрами связанных в молекулу атомов увеличивается, что приводит к уменьшению эффективного положительного заряда. Уменьшение положительного эффективного заряда приводит к увеличению энергии электронов. Этот процесс протекает адиабатически за счет колебательной и вращательной энергий, приобретаемых молекулой в процессе термического возбуждения. Так, например, при 2000 К электроны в молекуле водорода, в противоположность электронам в атоме водорода, находятся в другом основном энергетическом состоянии, и это различие энергии соизмеримо с колебательными и вращательными квантами энергии. Поглощая световые кванты энергии, электроны в молекуле достигают энергии, равной сумме энергий основного состояния и поглощенных световых квантов. Различие в электронных спектрах атомов и молекул обусловлено тем, что электронная энергия атомов в основном состоянии не зависит от температуры (вплоть до 5000 К), тогда как в молекулах, нагретых уже до 100 К, электронная энергия начинает увеличиваться порциями соизмеримыми с вращательными и колебательными квантам энергии.

*Как объяснить расхождение между экспериментальной и теоретической зависимостью молекулярной теплоемкости водорода от температуры?* При расчете теоретической зависимости предполагалось, что электронные степени свободы не размораживаются даже при температуре выше 10000 К, в то время как молекула водорода полностью диссоциирует на атомы уже при 5000 К, поэтому электронную теплоемкость не учитывали в теоретических расчетах даже при температуре выше 2000 К. Как было отмечено ранее, энергия электронов в молекуле начинает увеличиваться уже при температуре 100 К. Именно это и объясняет расхождение теоретических и экспериментальных данных, связанных с определением теплоемкости водорода.

### *4.17.5. Физическая природа гравитационных, инерционных, электростатических, электродинамических и сильных внутриядерных взаимодействий*

В начале 1980-х гг. в физике было принято, что силы взаимодействия между телами зависят от размера тел и расстояния между ними. Взаимодействие между космическими

телами определяется *гравитационными силами.* Взаимодействие между атомами, а также взаимодействие между электронами и атомными ядрами объяснялось действием *электрических сил.* Расхождение между экспериментальными значениями энергии связи в молекуле водорода и рассчитанными с учетом только электрического взаимодействия качественно объяснялось наличием волновых свойств у электронов. Таким образом, кроме электрического взаимодействия предполагалось наличие некоего коммутационного взаимодействия, природа которого была неизвестна. Взаимодействие между ядрами и кварками приписывалось неким сильным внутриядерным силам. Все перечисленные выше силы имели следующие основные характеристики.

1) Гравитационные силы — это только силы притяжения, пропорциональные массе.

2) Электрические силы действуют как силы притяжения между разноименными зарядами и как силы отталкивания между одноименными зарядами и пропорциональны зарядам.

3) Сильные внутриядерные силы являются силами притяжения и отталкивания (в зависимости от расстояния) не зависят от заряда и массы связываемых частиц. Эти силы возрастают, когда расстояние между кварками (в объеме ядра) увеличивается. Сильные внутриядерные силы являются близкодействующими (в объеме атомного ядра), поэтому они не влияют на взаимодействие электронов и ядер. Уменьшение энергии в процессе образования нуклон-нуклонных связей происходит за счет уменьшения массы связываемых ядер (так называемый дефект массы), хотя механизм такого перехода массы в энергию не был предложен.

### *4.17.6. Электрическая природа массы. Переход от механического к унифицированному электродинамическому описанию физической природы мира*

Помимо сил, существуют другие изначальные сущности, от которых эти силы зависят. Они включают *массу, заряд* (положительный и отрицательный) и суть, проявляющуюся в процессе внутриядерного взаимодействия, известную как *цвет.* Каждая из сущностей обладает рядом свойств, которые сами по себе составляют независимые сущности. Одна масса притягивает другую массу. Массы обладают свойством инерции. Масса превращается в энергию и определяет длину волны излучения движущегося материального объекта. Масса тела увеличивается с увеличением его скорости. Масса входит в уравнения для расчета кинетической и потенциальной энергии тел. Масса искривляет пространство, время зависит от скорости массы.

Многие свойства приписывались массе в основном для объяснения экспериментальных данных; по числу противоречивых сущностей, часто к тому же не имеющих физического смысла, масса превзошла *флогистон.*

В работе О.Ю.Охлобыстина (О.Ю.Охлобыстин Жизнь и смерть химических идей; Москва « Наука» 1989г. стр.23) приводится мнение А.Д.Лавуазье о флогистоне: «...химики сделали из флогистона туманное, строго не определенное начало и, следовательно, пригодное для всех объяснений: то это начало весомо, то невесомо; то это свободный огонь, то это огонь, соединенный с землистым элементом; им одновременно объясняют и прозрачность, и отсутствие прозрачности, окрашенность и бесцветность. Это настоящий Протей, меняющий вид каждое мгновение».

Понятие масса и первые два ее свойства *(*гравитация и инерция*)* были введены Ньютоном в XVII столетии. Эти понятия в то время не нуждались в каких-либо объяснениях и с легкостью были приняты как некие изначальные атрибуты материи. В процессе развития науки физическая природа массы становилась все более непостижимой.

Помимо механического мира существовал электродинамический мир, где двигались заряженные объекты. Главной сущностью этого мира являлись заряды (положительные и отрицательные) и свойства этих зарядов в покое и движении. Одноименные заряды отталкиваются, разноименные — притягиваются; заряды обладают инерционными свойствами; в движении они продуцируют электромагнитное поле; колеблющиеся заряды возбуждают электромагнитное излучение.

В середине XIX века для объяснения внутриядерного взаимодействия, было введено понятие *кварк.* Кварк обладает одновременно и массой, и зарядом. Но притяжение между кварками объясняли наличием свойств, которыми обладают только кварки. Эта свойство кварков было названо *цветом.*

Еще до того, как Планк, изучая излучение абсолютно черного тела, ввел константу *h*, до того, как Эйнштейн объяснил фотоэффект, а Бор дал толкование спектру атомарного водорода, предполагалось, что электромагнитное излучение представляет собой волну бесконечной длины. После этих открытий Планка, Эйнштейна и Бора было дано иное толкование электромагнитному излучению, согласно которому оно представляло собой поток частиц, не имеющих ни массы, ни заряда, и названных *фотонами.* Считали, что эти частицы обладают волновыми свойствами, которые наблюдаются экспериментально по дифракционной картине потока частиц и найденных из нее длины волны, т.е. характеристик, присущих волнам.

Де Бройль предположил, что и остальные микрочастицы также обладают волновыми свойствами. Он также предположил, что длина волны излучения зависит от

массы частиц и их скорости.

Поскольку новые открытия не находили своего объяснения в рамках ранее принятых сущностей (на основании которых давалось механическое, электрическое и внутриядерное объяснение мира), были предложены различные философские объяснения ситуации сложившейся в науке. В них включались такие понятия, как конец физики как науки, невозможность постижения человеческим разумом, успешном в традиционной науке, вновь открытых физических сущностей (А Эйнштейн). Возможность понимания и объяснения, предлагаемых в период классического развития физики теорий стали относить просто к привычкам, сформировавшимся у ученых в ходе классического периода развития науки, от которых нужно и можно безболезненно отказаться, если изучить квантовую механику, т.е. можно привыкнуть не понимать то, что ты изучаешь (Р. Фейнман)

Многие понятия, например, влияние волновых свойств частиц на энергию системы, содержащую эти частицы, так никогда и не были объяснены вообще. Было непонятно, почему силы притяжения, определяемые цветом кварков (межкварковые силы взаимодействия), увеличиваются с увеличением расстояния между кварками, тогда как уменьшение расстояния между ними вплоть до некоторого предела ($10^{-15}$ см) приводит к превращению их в силы отталкивания. Почему энергия, выделяющаяся при образовании нуклон-нуклонных связей, на порядок меньше энергии, необходимой для разрушения этих связей?

Как же мы пытались, не запутывая проблемы, ответить на отмеченные выше вопросы?

После выяснения физической природы химической связи стало очевидным, что в процессе образования химической связи два положительных заряда (ядра взаимодействующих атомов) связываются отрицательными зарядами (электронами), находящимися (вращающимися) в пространстве между ядрами.

Было установлено, что наибольший вклад в энергию химической связи вносят концентрация эффективного положительного заряда и энтропийный фактор. В общем случае, силы, связывающие заряды, были названы нами как

*F*и*S* (сила *F* и энтропия *S*). Одноименные заряды связываются этими силами, а противоположные им по знаку заряды действуют как клей в этой системе. В случае одноименных зарядов энергия системы минимальна, когда заряды находятся на определенном расстоянии друг от друга. Такая трактовка образования связи между одноименными зарядами позволяет объяснить физическую природу, как гравитации, так и внутриядерных сил взаимодействия.

В рамках предложенного объяснения природа гравитации, внутримолекулярных

(химических) и внутриядерных сил взаимодействия одна и та же, а именно электрическая. И главными силами, действующими во всех этих системах, являются $F$и$S$, отражающие соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов. Соотношение каждого из этих факторов в ряду гравитационные — внутримолекулярные — внутриядерные силы равно 0:1:10. Интерпретация гравитационных, внутримолекулярных, внутриатомных, и внутриядерных сил взаимодействия с помощью $F$и$S$, а также построение единой модели, описывающей внутримолекулярные (химическую связь) и все другие виды взаимодействия, позволяют говорить о единой электрической природе всех перечисленных сил.

Кроме выяснения физической природы всех перечисленных выше сил, мы добились определенного прогресса в понимании физической сущности массы.

Масса всегда связана с зарядом, который имеет аналогичные свойства. Поэтому масса, как некая сущность, с точки зрения истории науки, представляет собой промежуточное понятие, введенное на определенном этапе развития науки. Этот период развития физики может быть назван периодом *механической интерпретации окружающего нас мира.* Эта интерпретация была начата в работах Ньютона в XVII в. и основывалась на понятии массы и ее основных свойствах (гравитация и инерция).

Такая трактовка мира строилась на доступных в то время экспериментальных данных. Ньютон предложил свое механическое видение мира примерно за 100 лет до того, как были сформулированы принципиальные законы электрических взаимодействий Кулона, Фарадея и Максвелла и за 250 лет до открытия электрона Д.Д. Томсоном и строения атома Э. Резерфордом.

В принятой механической концепции мира все материальные тела рассматривались как нейтральные (т.е. не несущие какого-либо заряда). Вопрос относительно физической сущности нейтральной массы и ее свойств никогда ранее не поднимался. Считали, что масса – это нейтральная (не имеющая электрического заряда) материя, обладающая свойствами гравитации и инерции.

В настоящее время благодаря открытию основных законов электродинамики, установлению строения атомов и молекул, открытию микрочастиц и изучению их свойств, доказательства единого атомно - молекулярного строения материи в доступной для изучения части вселенной, доказательства наличия электрических зарядов и магнитных полей у всех материальных тел (у тел обладающих гравитационными и инерциальными свойствами) механическая интерпретация физической картины мира основанная на свойствах материи не имеющей атомно – молекулярного строения существует лишь в силу инерции человеческого мышления и веры в непререкаемость авторитетов.

Объяснение физической сущности массы, а также гравитационных,

внутримолекулярных и внутриядерных сил взаимодействий на основе электродинамике позволило нам предложить электродинамическую трактовку физической картины мира.

В абсолютном пространстве и времени (предложенном Ньютоном) находятся макротела (космические и обычные) и микротела, движущиеся равномерно, с ускорением и колебательно. Макротела обычно заряжены положительно, тогда как микротела (микрочастицы) могут нести как положительный, так и отрицательный заряд. Обычная электростатическая связь предпочтительнее при связывании электронов и ядер в атом. Связь между телами и микрочастицами в свободной и связанной (колеблющейся) системах осуществляется на основе простого электростатического принципа или же за счет *F*и*S* (наподобие химической связи). Имеющиеся экспериментальные данные позволяют считать, что связь между микрочастицами, нуклонами, атомами и молекулами осуществляется *F*и*S*. Кулоновское взаимодействие представляет собой частный случай обусловленных *F*и*S* взаимодействий, соответствующий образованию сильнополярных химических связей.

Электрическое описание мира включает интерпретацию электромагнитного явления, которое является характеристикой системы колеблющихся зарядов. В таких системах энергия изменяется точно так же, как между двумя колеблющимися системами (маятниками, например). Направление перехода энергии от одной системы к другой определяется соотношением фаз вибрирующих систем.

В настоящее время мы работаем над физической природой электромагнитного излучения и механизмом перехода энергии заряда (электронной энергии в атомах) в энергию электромагнитного излучения. Мы рассматриваем два объяснения природы электромагнитного излучения. Одно из них, традиционное, принадлежащее Максвеллу: изменение электрического поля вызывает изменение магнитного поля и т.д. Второе объяснение основано на аналогии с возникновением волн в жидких и газовых средах (наподобие звука). В рамках этого объяснения физическим носителем электромагнитных волн является «эфир», состоящий из положительно и отрицательно заряженных микрочастиц (электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы, поляризованные сложные микрочастицы и т.п.).

С этих позиций объяснения физической природы электромагнитного излучения не трудно понять механизм перехода энергии частиц в энергию электромагнитного излучения, имеющего волновую природу. Атомы поглощают часть этой радиационной энергии, соответствующей частоте колебаний и вращений электронов данного атома. Это приводит к увеличению энергии электронов, и они переходят на более высокий энергетический уровень. В результате такого перехода наружные электроны оказываются «вытолкнутыми» из атома и попадают в окружающее атом пространство, возбуждая в нем волны, которые и

регистрируются как электромагнитные колебания. Основным отличием данного направления является «заселение» абсолютного ньютоновского пространства эфиром, состоящим из положительно и отрицательно заряженных микрочастиц (электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы, поляризованные сложные микрочастицы). По сравнению с первым направлением, предполагающим пустое пространство, данное направление представляется более современным и более перспективным. Современным, потому, что учитываются экспериментальные данные, полученные главным образом в 19 и 20-м веках, и перспективным потому, что включение этих данных в систему объяснений позволяет уменьшить число предполагаемых исходных сущностей. Заселение ньютоновского пространства эфиром (сопротивляющимся движению зарядов) позволяет исключить такие исходные сущности как поле, излучение заряда, двигающегося с ускорением в абсолютном пространстве, инерциальные силы действуюшие на заряд, двигающийся с ускорением, не говоря уже о чудовищах, рожденных спящим разумом, вроде виртуальных частиц рождающихся из вакуума.

### *4.17.7. Основные новшества в области научной методологии*

Детальная разработка нового подхода (если бы Ньютон знал!) в действительности представляла собой развитие и использование афоризма, что истина есть дитя времени, а не авторитета, впервые высказанного Ф.Бэконом, но никогда ранее не использовавшегося в науке ни для внедрения новых идей, ни для подтверждения корректности идей.

Полезным для постановки задачи в науке оказался и вопрос: откуда заряд знает, что он движется колебательно, ускоренно или равномерно, если он движется в пустом пространстве и, соответственно, ни с чем не взаимодействует?

Данный вопрос предполагает, что любые изменения в состоянии движущегося заряда должны быть связаны с его взаимодействием с частицами эфира, телами, полями и т. д. Так, например, возбужденный в атоме электрон переходит с более высоко лежащей орбиты на орбиту, лежащую ниже не спонтанно (вдруг, сам по себе), а в результате столкновения и образования временной связи с другим атомом.

### *4.17.8. Роль расчетов, гипотез и экспериментов*

В настоящее время основными научными методами познания, описываемыми в учебниках, являются следующие. В процессе практической деятельности человечество сталкивается с вопросами о причинно-следственных связях между различными явлениями и выдвигает гипотезы, объясняющие эти явления. На базе этих гипотез делаются

теоретические предсказания результатов возможных экспериментов. Совпадение экспериментальных данных с теоретическим предсказанием подтверждает корректность гипотезы, которая превращается в теорию. Мы стремились показать, что подобного рода схема для научной структуры является идеализированной и ее безоговорочное принятие иногда ведет к неправильному пониманию роли эксперимента, идей и теоретических расчетов в научных исследованиях.

Целью и содержанием научной работы является выяснение и объяснение причинно – следственных связей, физической природы наблюдаемых явлений. Углубление объяснений предполагает уменьшение числа начальных сущностей (уменьшение числа исходных сущностей и (или) увеличение числа объясняемых явлений).

Для этой работы необходимы соответствующие научные способности. Научные способности могут быть классифицированы на ранги. Высшим рангом является способность разрешать проблемы новым путем, находить связь между независимо существующими явлениями, выделять главное в исследуемом явлении и т.д. Низший ранг научной деятельности соответствует способности предлагать идеи, не заботясь об их качестве. Эксперименты и теоретические выводы из них составляют основу такой работы, соотношения между ними обычно не могут быть оценены, или, по крайней мере, не должны оцениваться. Оценки возможны только как результат работы ученого, направленной на углубление понимания природы явления, а не его метода (абстрактной логики и/или экспериментальной работы).

Роль эксперимента изменяется по мере развития науки. Например, при создании феноменологической теории, наука представляет собой набор правил, созданных на основе имеющегося экспериментального материала. На феноменологическом этапе развития химии были открыты закономерности образования химической связи и химических превращений, Периодический закон, правила Льюиса и ТОВЭП (теории отталкивания валентных электронных пар).

Следующей стадией явилось объяснение химических явлений и химических закономерностей на основе их физической сущности. На этой стадии роль эксперимента меняется. Так, при уяснении физической сущности химической связи в молекуле водорода не потребовалось введения новых предположений, все проблемы были разрешены аналитически. Совпадение результатов расчета и эксперимента подтвердили корректность понимания структуры молекулы и физической сути химической связи. Энергия связи в молекуле, состоящей из атомов с более чем одним электроном, не может быть рассчитана без дополнительных предположений, т.е. может быть оценена лишь качественно. В этом случае эксперимент является единственным достоверным источником

количественной информации.

### *4.17.9. Об изменении химического и физического образования*

В течение последних 50 лет в химическом и физическом образовании нарушается основное («золотое») правило любого образования: новый материал, объясняемый учащимся, должен быть основан на материале, который учащиеся освоили в предшествующий период обучения. До настоящего времени основные химические явления в учебниках объясняются на основе кванотовой механики.

Основой квантово – механических объяснений химических и физических явлений является математический аппарат, который изучается на последних курсах математико-механических факультетов университетов.

В результате проведенной работы стало очевидным, что некоторые объяснения химических явлений, включенные в учебники, являются некорректными. К таким объяснениям относятся:

а) квантовомеханическое объяснение химических явлений (теория линейной комбинации атомных орбиталей, теория валентной связи, правила резонанса);

б) теория ионной связи;

в) теория химической кинетики (теория активных столкновений и теория переходного состояния).

Основная трудность в преподавании химии состоит в том, что при объяснении основных фундаментальных химических явлений (образование химической связи, химические превращения), физическая природа которых еще не установлена, преподаватель исходит из предположения, что эти вопросы давно разрешены.

В большинстве случаев промежуточные стадии в развитии науки преподносятся как заключительные. Например, некоторые соотношения и правила (Периодический закон, правила Льюиса, правило резонанса, теория отталкивания валентных электронных пар) преподносятся как химические законы и теории, а не как экспериментально установленные правила. Все это давало неверное представление о состоянии и развитии современной химии.

В результате выяснения физической природы основных химических явлений в настоящее время имеется базис для разработки системы объяснений свободной от указанных выше недостатков. Основным отличием этой системы от используемой в настоящее время является переход от знания и запоминания химических явлений к пониманию причинно – следственных связей между явлениями, их физической

природы. Развитие и углубление этого направления предполагает переход от феноменологических объяснений к единообразным для химии и физики электродинамическим онтологическим объяснениям химических и физических явлений и объяснение физических биохимических и биологических явлений на основе новых знаний полученных в ходе выяснения физической природы химических явлений. Например, очередными задачами в физике становятся объяснение в учебной литературе законов и правил, описываемых в рамках механики с использованием массы как исходной сущности к объяснению этих явлений в рамках электродинамики с использованием в качестве исходной сущности заряда и, соответственно, без применения массы как исходной сущности. Примером направления изменения и углубления существующих электродинамических объяснений физической природы электрического тока, теории строения твердого тела, теории теплоемкости и электропроводности твердого тела является их объяснение на основе новой теории химической связи.