

НОВОЕ
В ЖИЗНИ, НАУКЕ
ТЕХНИКЕ

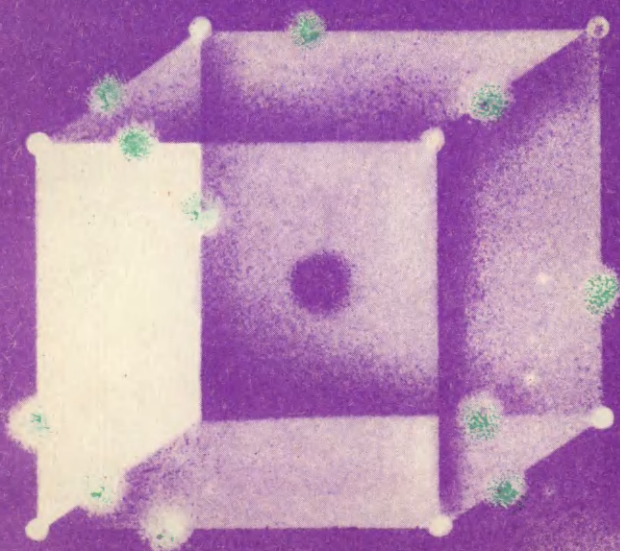
ЗНАНИЕ

4/1974

СЕРИЯ
ХИМИЯ

Р. Б. Добротин

ЭМПИРИЧЕСКИЕ
СООТНОШЕНИЯ
СОВРЕМЕННОЙ
ХИМИИ



Р. Б. Добротин,

доктор химических наук

**ЭМПИРИЧЕСКИЕ
СООТНОШЕНИЯ
СОВРЕМЕННОЙ
ХИМИИ**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Москва 1974**

Добротин Р. Б.

Д 56 Эмпирические соотношения современной химии. М., «Знание», 1974.

64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Химия», 4. Издается ежемесячно с 1964 г.).

Брошюра посвящена обобщению современных методов построения эмпирических соотношений, широко распространенных в химии.

20501

54

ВВЕДЕНИЕ

«Сперва науки, как и мосты, умели строить лишь при опорах из прочных устоев и длинных балок. Мне желательно было показать, . . . что науки давно уже умеют, как висячие мосты, строить, опираясь на совокупность хорошо укрепленных тонких нитей, каждую из которых легко разорвать, общую же связь очень трудно, и этим способом стало возможным перебрасывать пути через пропасти, казавшиеся непроходимыми. На дно не опираясь, и в науках научились пересекать пропасти неизвестного, достигать твердых берегов действительности и охватывать весь видимый мир, цепляясь лишь за хорошо обследованные береговые устои». В этих знаменитых словах из предисловия к «Основам химии» [1] Д. И. Менделеева говорится об удивительной способности человеческого разума, используя лишь данные, лежащие на поверхности, ничего или почти ничего не зная о скрытых в глубине основных причинах, нащупывать реальные закономерности, связывающие во едино различные стороны наблюдаемых явлений. Такой подход к изучению природы принято называть эмпирическим и противопоставлять его более совершенному теоретическому подходу. Хотя эмпирические методы отражают несовершенство нашего знания, являются промежуточным, вынужденным этапом, за которым должно следовать построение строгой теории, опирающейся на систему фундаментальных законов природы, однако в современной науке ситуация складывается пока так, что эмпирические закономерности позволяют проводить расчеты, систематизировать факты и количественно описывать новые явления в гораздо более широкой области, чем та, которая доступна строгому теоретическому рассмотрению. Иначе говоря,

темпы добычи новых фактов явно опережают темпы их теоретического осмысления.

В химии эмпирические соотношения и методы распространены особенно широко. Это обстоятельство не может не сказаться как на характере мышления химиков, так и на системе фундаментальных понятий и представлений, лежащих в основании этой науки. Хотя описанию отдельных типов эмпирических закономерностей посвящена в настоящее время весьма обширная литература, рассмотрение вопроса ограничивается рамками отдельных, более или менее частных областей. Предлагаемая работа не претендует на исчерпывающую полноту охвата возможных типов эмпирических зависимостей. Здесь также не ставится задача дать практические рецепты. Работа носит более общий характер и представляет собою попытку наметить типизацию современных методов построения количественных эмпирических соотношений в химии и указать на их сложные и во многом противоречивые связи с теорией и качественными концепциями. Рассмотрению современных эмпирических соотношений предпослано небольшое историческое введение.

ИЗ ИСТОРИИ ИЗУЧЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЭМПИРИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ В ХИМИИ

Попытаемся кратко рассмотреть некоторые моменты истории изучения наиболее важных количественных характеристик вещества и относящихся к ним закономерностям.

Долгое время человечество знало только две количественные меры вещества — объем и вес, причем, вероятно, благодаря большей наглядности единицы объема начали использоваться раньше, чем единицы веса. По-видимому, самой древней из известных пока мер количества вещества является ваза, датируемая 2800 годом до нашей эры и имеющая емкость, как это следует из надписи на ней, 10 «силей» (около 5 литров).

Вопрос о том, объем или вес представляют собой более фундаментальную количественную характеристику материи, служил основой спора между картезианским и ньютоновским направлениями в физике. Проблемой соотношения количества материи и веса интересовался М. В. Ломоносов.

Вместе с тем только установление веса как основной меры количества вещества и формулировка соответствующего закона сохранения определили начало периода количественных исследований в химии, завершившегося, как известно, установлением стехиометрических законов и построением атомной теории (конец XVIII — начало XIX века).

Объем как количественная мера вещества был при этом оттеснен на второй план. Вместе с тем изучение объемных отношений отнюдь не прекратилось, получив только новое направление развития. Действительно, объем в сопоставле-

нии с весовыми характеристиками давал в руки исследователям возможность построения функциональных соотношений, описывающих свойства вещества. Последнее обстоятельство вселяло надежду на создание математической теории, определяющей свойства веществ, т. е. математизацию науки о веществе.

Именно в таком направлении начали развиваться работы по изучению объемов после признания атомной теории Дальтона.

Одной из первых попыток получить более или менее общее соотношение для объемов следует считать так называемый закон «равноостаточности» Шредера. Для выяснения смысла этого закона приведем пример из учебника теоретической химии В. Оствальда [2]. Автор дает следующую таблицу молярных объемов галогенидов трех металлов (см^3):

$V_{\text{KCl}} = 37,4$	10,3	$V_{\text{NaCl}} = 27,1$	1,5	$V_{\text{AgCl}} = 25,6$	$\bar{\Delta}$
6,9		6,7		6,2	6,6
$V_{\text{KBr}} = 44,3$	10,5	$V_{\text{NaBr}} = 33,8$	2,0	$V_{\text{AgBr}} = 31,8$	
9,7		9,7		10,2	9,9
$V_{\text{KI}} = 54,0$	10,5	$V_{\text{NaI}} = 43,5$	1,5	$V_{\text{AgI}} = 42,0$	
$\bar{\Delta}$	10,4		1,7		

Очевидно, что средняя разность $\bar{\Delta}$ между числами 1-й и 2-й строки отвечает разностям между объемами, приходящимися на бром и хлор соответственно, а средняя разность между числами 2-й и 3-й — различию атомных объемов иода и брома. В свою очередь, разность между вертикальными столбцами в первом случае отвечает разности объемов калия и натрия, во втором — натрия и серебра. Легко убедиться, что в представленном примере величины указанных разностей в общем сохраняют достаточное постоянство. Далее, если задаться определенной гипотезой, позволяющей разделить хотя бы одну из приведенных разностей на алгебраические слагаемые, можно вычислить конкретные значения вкладов каждого элемента в общий объем молекулы. Например, можно предположить, что объем, приходящийся на серебро в хлориде, равен атомному объему серебра. Тогда по разностям $\bar{\Delta}$ можно вычислить вклады K, Na, Cl, Br.

Особенно крупные работы по изучению соотношений между атомными объемами и молекулярным составом раз-

личных соединений провел немецкий ученый Герман Копп в 40—50-х годах XIX века. Многие современные эмпирические правила расчета свойств соединений опираются на исследования этого ученого. Вместе с тем уже самому Коппу было ясно, что проблема соотношения состава и структуры, с одной стороны, и весовых или объемных характеристик вещества — с другой требует для своего решения более широкого подхода. В одной из своих работ Г. Копп специально отмечает [3], что физические свойства, такие, например, как объем, не могут служить надежным основанием для суждения о структуре или, как он выражается, «конституции».

Интересные исследования по изучению молекулярных объемов принадлежат выдающемуся итальянскому ученому А. Авогадро [4]. Авогадро стремился отыскать не только аддитивное соотношение в атомных объемах, но и выявить то, что мы сейчас называем корреляцией. Уже в 1824 году Авогадро вводит понятие об аффинитарном числе A , представляющем собой величину, характеризующую как бы линейное расстояние между атомами:

$$A = 1,855 \cdot \sqrt[3]{M:d}$$

(здесь M — молекулярный вес, d — плотность простого тела). Авогадро пытается использовать величину A в качестве меры химической активности элементов. Таким образом, в трудах Авогадро, в отличие от Г. Коппа эмпирические соотношения уже были шагом к построению теории химического взаимодействия.

Теория Авогадро была, однако, чисто механической и не получила дальнейшего развития. Тем не менее построенный на ее основе ряд активностей элементов (табл. 1) достаточно хорошо отражает последовательность возрастания металлических и убывания неметаллических свойств.

Таким образом, при всех своих недостатках функция A как параметр, характеризующий свойства, все же мог быть использован для качественного сопоставления элементов.

На важность эмпирических соотношений как средства установления качественных закономерностей указывал и Д. И. Менделеев. Уже в юношеских работах по изоморфизму и удельным объемам [5] великий русский ученый говорил, что наличие даже приближенных соотношений между

молекулярными объемами в ряду соединений может служить ценным указанием на существование химического сходства в этом ряду. Он писал: «... многие сходственные соединения в твердом и жидком состоянии имеют или близкие объемы или удельные объемы, постепенно увеличивающиеся с увеличением пая» [6]. Такой качественный результат количественных соотношений имел очень большое значение при формулировке критериев сходства или различия веществ, сыгравших решающую роль в открытии и разработке Д. И. Менделеевым периодического закона [7].

Таблица 1

Ряд активности металлов по А. Авогадро

O	— 1	Mn	+ 0,31
Cl	— 0,03	Hg	+ 0,33
Br	— 0,02	As	+ 0,34
I	— 0,01	Co	+ 0,37
*		Ni	+ 0,38
C	+ 0,02	Fe	+ 0,38
S	+ 0,08	Cu	+ 0,39
P	+ 0,13	Sn	+ 0,45
Pd	+ 0,14	Pb	+ 0,53
Pt	+ 0,15	Zn	+ 0,53
Rh	+ 0,16	K	+ 0,67
Os	+ 0,20	Na	+ 0,70
Ag	+ 0,21		

Примечание, Числа представляют собою разность между A для нейтральной точки (*) и A для данного элемента, деленную на соответствующую разность для кислорода.

Как известно, для подтверждения периодической зависимости свойств элементов от их атомного веса Д. И. Менделеев в первую очередь использовал данные по атомным и молекулярным объемам простых тел и соединений. Изменения этих величин по периодам системы давали очень ярко выраженную зависимость в виде кривой со многими максимумами и минимумами.

Своеобразным развитием проблемы аддитивности физических свойств является разработка системы эмпирических соотношений для функций коэффициента преломления — рефракции.

Как следует из известной формулы Лоренц—Лорентца, молекулярная рефракция R представляет собой выражение

для мольного объема V , исправленное на функцию f от коэффициента преломления n :

$$R = f \cdot V; \quad V = M : d; \quad f = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (1)$$

Рефракция, с другой стороны, определяется поляризуемостью, которая имеет размерность объема и определенным образом связана с размерами электронной оболочки атомов. Рефракции представляют собой одну из наиболее разработанных эмпирических аддитивных величин в современной химии. Зная структуру соединения, по таблицам аддитивности рефракции атомов, их групп или связей можно вычислить его общую рефракцию.

История учения о рефракции изложена во многих книгах [8, 9]. Изучение рефракции начинается с Ньютона и Лапласа. Многочисленные аддитивные схемы атомных рефракций, основанные на различных функциях коэффициента преломления, появились в середине прошлого столетия. Учение о рефракции представляет собой интересный пример своеобразного соотношения между эмпирически и теоретически обоснованными формулами. «Благодаря своей теоретической обоснованности,—отмечает Б. В. Иоффе [8],—формула Лоренц—Лорентца почти вытеснила из употребления другие формулы удельной рефракции. Вместе с тем она в ряде случаев хуже отвечает опытным данным, чем некоторые другие». Так, например, может оказаться лучше более простая, но менее обоснованная теоретически формула Гледстона и Дэла:

$$R = \frac{n - 1}{d} \cdot M. \quad (2)$$

Указанное обстоятельство связано с тем, что сама формула Лоренц—Лорентца не безупречна в теоретическом отношении и опирается на ряд упрощений. Можно сказать, что найденные уже достаточно давно, но не подтвержденные теоретически, более точные эмпирические формулы как бы продолжают стимулировать теоретические исследования.

Большое значение в истории развития количественных эмпирических соотношений сыграла теплоемкость. Неприменимость закона Дюлонга и Пти ко многим простым телам и соединениям побудила ученых искать эмпирические и

в первую очередь аддитивные соотношения. Опираясь в основном на работы Реньо, аддитивную схему теплоемкостей создал Неймани в 1831 году. Принцип построения здесь во многом напоминал закон равноостаточности Шредера. Развитие закономерностей теплоемкости было дано в работах Джоуля и уже упоминавшегося Коппа. Формулировка Коппа, в принципе сохранившаяся до сих пор, определяет теплоемкость сложного соединения как сумму теплоемкостей образующих его простых тел. При более точном согласовании с опытом для некоторых элементов вводятся эффективные значения.

Отметим, что ко второй половине прошлого столетия относятся и работы по аддитивности других физических свойств, достаточно полно изученных к этому времени (например, диамагнетизм, поверхностное натяжение).

Особое место занимают количественные эмпирические закономерности, выявленные не для отдельных веществ, а для процессов. Здесь в первую очередь надо отметить соотношения в тепловых эффектах. По-видимому, первая попытка создать аддитивную схему тепловых эффектов принадлежит Юлиусу Томсену. Пользуясь современным языком, Ю. Томсен попытался провести расчет теплот образования исходя из предположения об аддитивности энергии связи. Так, например, теплота образования углеводорода общей формулы C_nH_m может быть рассчитана исходя из энергии атомизации углерода — d , водорода — h и энергий связей $C-H$ и $C-C$ (c , v соответственно). Очевидно, что теплота образования

$$\Delta H = -nd - mh + mc + \Sigma v_i. \quad (3)$$

Последний символ означает сумму энергий всех связей $C-H$.

Далее, принимая ряд упрощений, например, предположение о постоянстве энергии связи $C-H$ и решая совместно систему уравнений, Томсен получил значения «вкладов» энергий c и v . Последние позволяют составить суждение о строении некоторых соединений. Отметим, что поскольку эти закономерности относятся к процессам, вклад свойств рассчитывается здесь не на атом, а на связь.

Во второй половине прошлого столетия, кроме аддитивных схем, среди эмпирических закономерностей все большее место начинают занимать и различного типа кор-

реляции, т. е. соотношения двух свойств в определенном ряду. В связи с этим упомянем работы ученика Д. И. Менделеева А. Л. Потылицына, проведенные им в развитие периодического закона. В работе А. Л. Потылицына выявлено соотношение между атомным весом и степенью взаимного замещения галогенов в реакциях с солями щелочных металлов.

Заслуживает также упоминания теперь совершенно забытая величина — своеобразная мера реакционной способности кислот, так называемая «жадность». В книге В. Оствальда приводится таблица характеристик «жадности» кислот, полученных из серии измерений самых различных свойств: скорости реакций, теплот нейтрализации, равновесных концентраций и т. д. Комментируя таблицу, В. Оствальд отмечает: «...порядок величин, полученных столь различными путями, совершенно один и тот же», и далее: «таким образом, различные измерения доказывают, что действие кислот определяется известными коэффициентами, независимыми от особенностей химического процесса» [2].

Итог многочисленным исследованиям по количественным закономерностям химии XIX века подведен в замечательных лекциях Вант-Гоффа [10]. Вант-Гофф четко выделяет закономерности, основанные на строгих термодинамических законах или идеальных законах, справедливых в области бесконечно разреженного состояния. Эти законы, как он выражается, «служат контролем фактических открытий».

Мы рассмотрели лишь небольшую часть типичных количественных соотношений, которые на протяжении более чем столетия разработала и использовала химическая наука. Из всего сказанного следует, что многие эмпирические закономерности способствовали развитию теоретических направлений и впоследствии получили более или менее полное теоретическое обоснование. Уже в 80-х годах с достаточной степенью точности удалось объяснить эмпирическую функцию рефракции. Закономерности в теплостях простых тел и соединений получили свое обоснование в квантовой теории теплостности в начале нашего столетия. Закономерности в температурах кипения и критических параметрах способствовали развитию химической термодинамики и получили новое освещение с позиций теории соответственных состояний. Вместе с тем многие

из этих обоснований не были достаточно строгими и относились к отдельным частным случаям. Общий массив эмпирических закономерностей оставался связанным с теорией лишь косвенно.

Может возникнуть впечатление, что в наши дни с прогрессом теории строения вещества, усовершенствованием количественных теоретических методов расчета структур и процессов число эмпирических закономерностей будет уменьшаться. На смену им должно приходиться все большее число обобщений, имеющих под собой глубокий теоретический фундамент и позволяющих получить вполне надежную количественную картину соотношения свойств и строения. Однако жизнь показывает, что этого не происходит. Напротив, число эмпирических соотношений невиданно возрастает, а теоретические расчеты порой не могут быть доведены до непосредственно измеримых величин, если речь идет о достаточно широком круге сложных химических систем. Объясняется это многими причинами, среди которых, по нашему мнению, важнейшие:

1) огромные запросы практики в отношении количественных характеристик веществ. Существенно, что практика не просто требует данных от науки, но и активно стимулирует научные работы по определению новых интересующих ее величин;

2) возрастание набора количественных физико-химических методов, позволяющих охарактеризовать вещество с самой неожиданной стороны. При этом отдельные характеристики оказывается очень трудно согласовать друг с другом;

3) исключительное усложнение представлений о химическом строении, связанное с необходимостью использования очень сложных физических моделей и трудоемких методов расчета.

Все сказанное ставит проблему количественных закономерностей в химии совершенно по-новому. Образно выражаясь, из сферы теоретической и, так сказать, натурфилософской вопрос переместился сейчас в практическую область. Необходимость получения «во чтобы то ни стало» количественных характеристик начала превалировать над задачей создания цельной картины явления. Сказанное, конечно, не следует понимать в том смысле, что общетеоретические вопросы отступили на задний план. Речь идет лишь о том, что проблема теоретического обобщения по

крайней мере в области химии приобрела новое звучание. Между опытными данными и фундаментальной теорией появилось большое и все возрастающее число промежуточных звеньев, представляющих собою варианты эмпирических соотношений разной степени разработанности.

Рассмотрению некоторых особенностей этого промежуточного звена и посвящено наше дальнейшее изложение.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭМПИРИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ

Несмотря на все свое разнообразие, эмпирические соотношения химии имеют ряд общих методов подхода или приемов выражения.

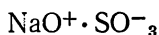
В первую очередь это способ описания строения вещества. Действительно, важнейшей стадией установления всякой закономерности является установление тех особенностей строения соединения, которые представляют интерес в связи с его изучаемым свойством. Поскольку чаще всего детальное знание строения молекулы отсутствует, ограничиваются лишь некоторыми моментами, иначе говоря, используется обобщенная структура, приспособленная к решению данной задачи и сознательно ограниченная определенной стадией детализации целостной картины. Так, например, строение вещества можно себе представить в виде системы нескольких групп атомов (радикалов в органических соединениях, «структурных мотивов» в минеральных веществах и т. п.). При более глубокой детализации можно перейти к полной системе двуцентровых связей в стиле классических структурных формул. Следующей стадией будет уже учет более тонких деталей строения вплоть до углов между связями и межатомных расстояний. Разумеется, такое уточнение структуры может относиться не ко всей молекуле в целом, а охватывать лишь отдельные ее части. Возможно провести детализацию структуры и по иному направлению, например, представить ее в виде системы ионов или атомных остовов, окруженных электронами молекулярной орбиты, как это делается в современных методах квантовомеханических расчетов молекул.

Все перечисленные детализации структуры можно трактовать как различные методы фрагментации соединений,

а структуру или строение рассматривать в общей форме как систему фрагментов. Ясно, что при таком понимании строения крайним случаем является фрагментация по атомам в виде строчной формулы, отражающей качественный и количественный состав.

На рис. 1 представлены наиболее употребительные типы фрагментации соединений и их взаимные переходы.

В истории химии можно встретить несколько терминов, которые близки к такому пониманию обобщенного строения как способа фрагментации. Так, в доструктурный период широко использовался термин «конституция» соединений. «Конституцией» можно назвать, например, описание соединения в виде противоположно заряженных частей по дуалистической теории Берцелиуса:



«Конституцией» является также типическая формула: $\text{C}_2\text{H}_5 \left. \begin{array}{c} \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$.

Д. И. Менделеев, возражавший по многим пунктам против упрощенных структурных представлений, часто употреблял термин «форма» [11], вкладывая в него смысл, сходный с тем, который выражает понятие фрагмента. В зависимости от того, какие функциональные, а следовательно, структурные особенности молекулы в данном случае рассматриваются, одно и то же соединение интерпретируется в виде различных «форм». Так, например, серную кислоту можно рассматривать как член ряда производных шестивалентных элементов. В этом случае «форма» будет RX_6 ($\text{R} = \text{S}$). $\text{X} = \text{O}, \text{OH}$). Ту же серную кислоту можно представить как член ряда сульфонов X_2RO_2 ($\text{X} = \text{OH}$, $\text{R} = \text{S}$). Наконец, серную кислоту можно представить как член ряда солей и сложных эфиров MRO_4 ($\text{M} = \text{H}_2$, $\text{R} = \text{S}$).

Другим важным общим моментом, характерным для всех случаев эмпирических соотношений, является представление о ряде сравнения. Специфика объекта химии, создающая условия для применения количественных методов, в первую очередь заключается в существовании сравнительно многочисленных совокупностей объектов, имеющих определенное сходство и образующих серии или ряды. Сходство или различие объектов в этих рядах закономерно меняется и может быть выражено достаточно четко.

Таковы гомологические ряды органической химии или другие более высокие формы регулярного усложнения вещества [12], ряды аналогов элементов и их соединений, основанные на периодической системе элементов Д. И. Менделеева, наконец, серии родственных соединений, построенные на основе рассмотрения тех или иных общих свойств (взаимное вытеснение, гидратация, кислотно-основные свойства, активность и т. п.). Например, можно упомянуть о рядах веществ, построенных по принципу молекулярного подобия. Под этим термином понимается определенная особенность в закономерностях потенциалов межмолекулярного взаимодействия [13].

В рамках подобных рядов или серий и действуют основные эмпирические закономерности современной химии. Большинство количественных соотношений, таким образом, не имеет универсального смысла и их действие ограничено группой сходных систем. Ряды, внутри которых сравниваются вещества, разные авторы называют по-разному. Так, широко используется термин «корреляционная серия», в неорганической химии получил некоторое распространение термин «плеяда соединений», заимствованный из ядерной химии (плеяда изотопов).

Способы изображения структуры в виде определенной системы фрагментов, а также методика построения рядов сравнения представляют собой важнейшие моменты всякой эмпирической закономерности. От правильности и обоснованности выбора ряда сравнения и той глубины, с которой необходимо и достаточно детализировать структуру, зависит успех применения эмпирического соотношения и возможности его теоретического обоснования.

Следует указать при этом, что выбор серии систем, охватываемых данной закономерностью, представляет собой чаще всего и самое слабое место той или иной закономерности. Действительно, многие детали, определяющие границы ее действия, даются в неявной форме, а иногда предполагаются само собой разумеющимися, что служит подчас источником недоразумений и неоправданной критики в связи со слишком расширительным пониманием данного соотношения.

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых важнейших и наиболее употребительных эмпирических закономерностей, встречающихся в современной химии. Начнем с простейшей и наиболее старой схемы — аддитивности.

МЕТОД АДДИТИВНОСТИ

Первоначальным типом аддитивности можно считать тот случай, когда свойство сложного соединения или системы представляет собой сумму свойств образующих его простых тел или более простых по составу соединений. Такой тип аддитивности естественно назвать элементарным. Хотя элементарная аддитивность, строго говоря, справедлива лишь для механических смесей, с определенной степенью приближения она реализуется и в химических системах. Примером элементарной аддитивности является метод приближенной оценки теплоемкости сплавов или стекол по свойствам составляющих их металлов или окислов.

Однако элементарная аддитивность при трактовке свойств химических систем применяется лишь в ограниченных случаях. Как будет сказано далее, она может иметь интерес при анализе свойств сложных физико-химических систем как способ отсчета. Гораздо большее значение имеют аддитивные соотношения, использующие эффективные вклады свойств элементов или более простых соединений в свойства более сложных.

Интересным примером перехода от элементарной аддитивности к аддитивности эффективных величин (инкрементов) может служить схема расчета энтропии твердых тел

Т а б л и ц а 2

Сопоставление инкрементов энтропии в соединениях (I_S)
и абсолютной энтропии твердых металлов
(S_{298}^0)

I_S	S_{298}^0	I_S	S_{298}^0
Ag 12,8	10,2	La 13,8	13,6
Al 8,0	6,8	Li 3,5	6,8
As 11,4	8,4	Mo 12,3	6,8
Au 15,3	11,3	Pb 15,5	15,5
Be 4,3	2,3	Pt 15,2	15,5
B 15,6	13,6	Sc 9,7	8,3
Cd 12,9	12,4	Ta 14,9	9,9
Cu 10,8	7,9	W 15,0	7,8
Ge 11,3	7,4	Y 12,0	10,6
Hf 14,8	10,4	Zr 12,1	9,3

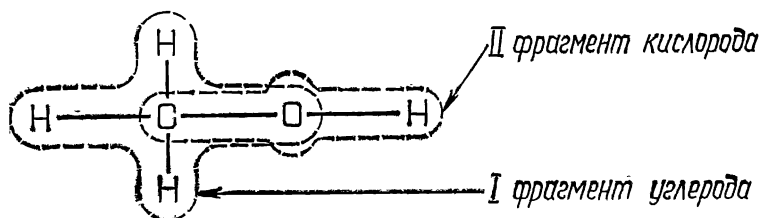
[14]. Согласно этой схеме энтропия твердого тела рассчитывается как сумма эффективных энтропий (инкрементов) составляющих веществ, причем инкременты, отвечающие металлам в соединениях, во многих случаях оказываются очень близкими к энтропии металлов в свободном состоянии.

Сопоставление инкрементов I_s и величин энтропии S_{298}^0 для чистых металлов дано в табл. 2. Любопытно отметить, что в той же схеме в качестве инкрементов для неметаллов, входящих в соединения, используются совершенно условные эффективные параметры, сильно отличающиеся от энтропии соответствующих простых тел. Так, например, для расчета энтропии $AlCl_3$ берется значение 8 для атома алюминия и 6,9 — для атома хлора. Чистый хлор в конденсированном состоянии имеет значительно большую энтропию. При переходе от металла одной валентности к металлам другой валентности величина инкремента хлора заметно изменяется. Так за счет гибкой системы варьирования одних инкрементов удастся сохранить близкие к реальным инкременты для других составных частей соединения.

Большое место в современной литературе занимают аддитивные методы расчета тепловых эффектов, восходящие к уже упоминавшейся работе Ю. Томсена. Укажем на большое число методов расчета теплот образования молекул по энергиям их связи. В своем простейшем виде этот метод не дает точных результатов. С целью уточнения в энергию связи вводятся многочисленные поправки на взаимодействия данной связи с ее окружением.

Аддитивные соотношения для энергии связи интересны как примеры различного подхода к выбору фрагментов, на которые разбиваются соединения. Так, например, в системе В. М. Татевского [15] такими фрагментами являются связи $C - C$ и $H - C$. При этом учитываются не только особенности этих связей, но и природа атомов, стоящих в непосредственном окружении. Таким путем оказывается возможно выделить десять различных типов связи $C - C$. На совершенно ином принципе основана аддитивная схема Бенсона и Басса [16]. Здесь соединения разделяются на фрагменты, включающие атомы углерода и кислорода и их связи с водородом. При этом фрагменты обязательно

пересекаются. Например, метиловый спирт можно представить так:



Интересным примером аддитивных инкрементов являются схемы, служащие для расчета физических свойств стекол *s*. Здесь свойства рассчитываются по единой формуле:

$$s = \sum g_i X_i, \quad (4)$$

где g_i — «парциальное свойство» (инкремент); X_i — содержание данного фрагмента (окисла). Схема охватывает весьма различные по природе свойства. Так, например, инкремент окисла BeO, входящего в стекло, будет такой:

Молекулярный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$	6,8
Показатель преломления	1,595
Средний линейный коэффициент расширения	$45 \cdot 10^{-7}$
Модуль упругости, $\text{кг}/\text{мм}^2$	$10,9 \cdot 10^{-3}$
Диэлектрическая проницаемость	13,8
Модуль сдвига, $\text{кг}/\text{мм}^2$	$4,6 \cdot 10^{-3}$

Указанные величины могут применяться для стекол, содержащих от 0 и до 30 мольных процентов BeO. Таким образом, аддитивная формула в данном случае охватывает очень широкий круг свойств [17].

Совершенно ясно, что аддитивные схемы, подобные рассмотренным выше, имеют очень большое практическое значение в первую очередь для инженерных расчетов. Вместе с тем очевидно, что теоретическое обоснование аддитивности во многих случаях дать очень трудно, а порой и вообще невозможно. Поэтому в литературе существует своеобразная двойственность по отношению к проблеме аддитивности: наряду с широким распространением аддитивности как расчетного метода она решительно критикуется глав-

ным образом с теоретических позиций. Так, Вальтер Хюккель в своей получившей широкое распространение статье говорит о том, что существует «...переходящее в манию стремление найти аддитивные схемы или по крайней мере прийти к схемам мышления, которые в конечном счете сводятся к аддитивному способу рассмотрения...» [18]. Действительно, нельзя не согласиться с тем, что аддитивность, будучи представлена в преувеличенной форме,

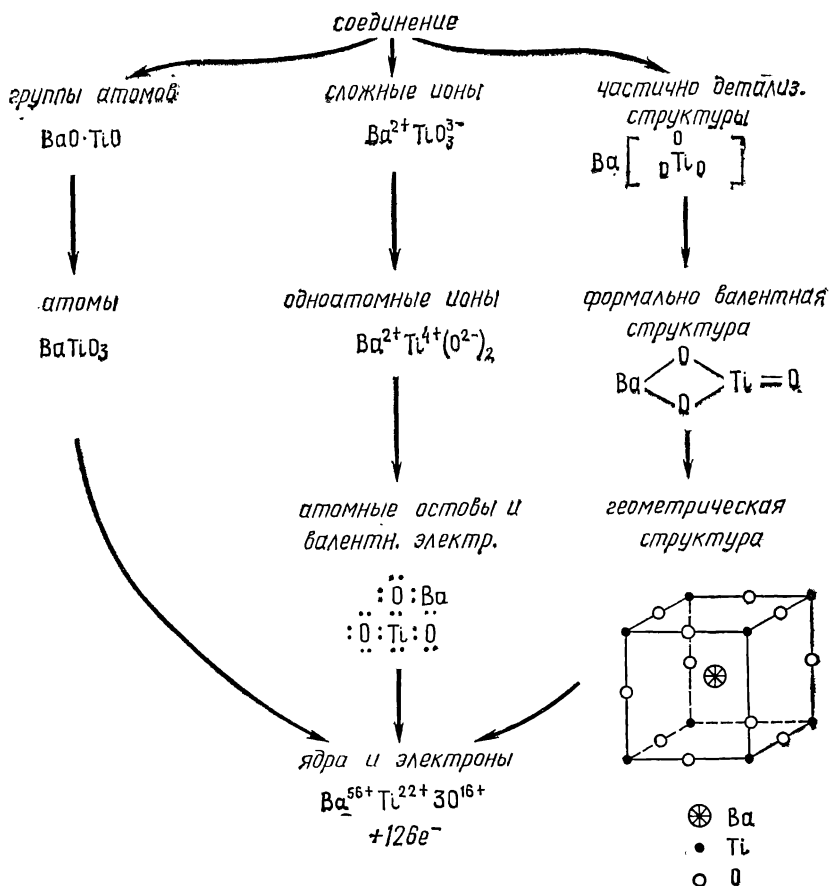


Рис. 1. Некоторые употребительные способы фрагментирования структуры химических соединений.

может привести к искаженному, механистическому пониманию свойств химического соединения.

Вопрос о методологических корнях принципа аддитивности затрагивался в литературе Б. М. Кедровым [19]. Несомненно, что столь большой интерес к аддитивности в первой половине прошлого века явился в какой-то степени неосознанным отражением преувеличенно механистического понимания химического соединения, стремления свести соединение к механической смеси. Такой взгляд был естественным следствием господствующего тогда дуалистического представления, стремившегося трактовать соединение как взаимодействие частиц с помощью чисто физических сил. Но, с другой стороны, самими учеными эта опасность довольно хорошо и четко осознавалась. Недаром реакцией на дуалистическую теорию была другая крайняя концепция, стремившаяся полностью растворить части в целом (унитарная теория).

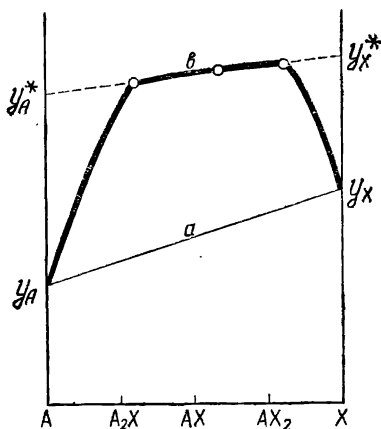
Для современного состояния науки широкое распространение аддитивных методов не представляет никакой опасности и не является симптомом каких-либо серьезных кризисных явлений. Аддитивность сейчас — это способ трактовки экспериментальных данных, как мы увидим далее, метод моделирования. С общеметодологических позиций можно сказать, что применение аддитивных соотношений является своеобразным вариантом естественной процедуры, сопровождающей всякое измерение. Как отмечал еще Гегель [20], измерение всякой интенсивной величины состоит в использовании ее соотношения с некоторой экстенсивной, т. е. аддитивной, величиной, которую единственно можно измерять. Так, измерение температуры сводится в конечном счете к измерению объема или длины расширяющегося тела (термометрического вещества). Можно предположить, что всякая аддитивная схема представляет собой попытку свести неизмеримую по своей природе величину или свойство к измеримому, экстенсивному свойству.

Важное теоретическое значение проблема аддитивности в современной науке приобретает в связи с рассмотрением общего вопроса о зависимости свойств от состава. Схема такой диаграммы дана на рис. 2. Здесь линия *a* отвечает полной аддитивности элементов, линия *b* — определенному отклонению от аддитивности, которое можно трактовать как указание на дополнительное взаимодействие в системе. Разумеется, линию *b* можно частично также свести к пря-

мой и рассматривать как выражение аддитивности эффективных причин y_A^*, y_X^* .

Очевидно, что не всякая аддитивность выражает отсутствие каких-либо взаимодействий в системе, так же как отклонение от аддитивности не всегда указывает на существование каких-то особенностей. Характерный пример

Рис. 2. Схема зависимости свойств от состава для соединений типа $A_n X_m$ при наличии элементарной аддитивности y_A, y_X и аддитивности инкрементов y_A^*, y_X^* .



приведен еще Д. И. Менделеевым в его работах по растворам [21]. Д. И. Менделеев отмечал, что простое смешение двух жидкостей, приводящее к сжатию по сравнению с исходным суммарным объемом не может рассматриваться как химическое взаимодействие, поскольку это сжатие легко можно объяснить чисто механическими причинами. Так, если объемы молекул двух смешивающихся жидкостей сильно отличаются, возможно проникновение малых молекул в промежутки между более крупными. Это явление приведет к уменьшению объема при смешении, не имеющего никакого отношения к химическим взаимодействиям между частицами.

При рассмотрении вопроса об отклонениях от аддитивности очень важен момент, связанный со способом выражения концентрации. Характер зависимости данного свойства от концентрации будет определяться, между прочим, тем способом, какой используется для выражения концентрации. Так, например, можно выражать концентрацию в весовых долях P , молярных долях N или объемных V . В каждом из этих трех случаев зависимость свойства от

концентрации будет иметь различный вид. На рис. 3 приведен один из примеров, заимствованный из работы [22]. На рисунке представлена связь между показателем преломления смеси мезитилена и н-пентана. Из рисунка хорошо видно, что при использовании молярных долей получаются сильные положительные отклонения от аддитивности, объемных долей — малые положительные от-

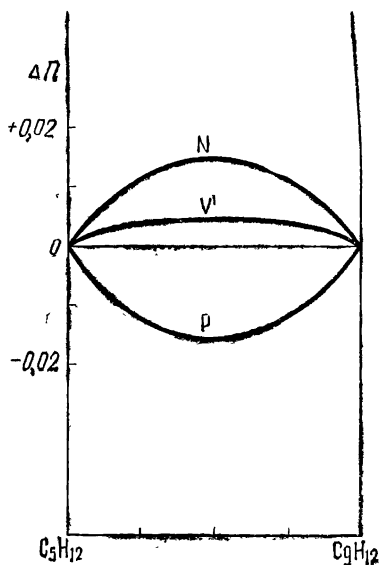


Рис. 3. Отклонение показателя преломления от аддитивности при различных способах выражения состава по [22].

клонения. Наконец, применение весовых долей дает график с отрицательными отклонениями. Этот пример показывает, что судить о взаимодействии в системах по отклонению от аддитивности нужно с большой осторожностью.

Тем не менее при достаточно строгом подходе такой прием оказывается очень плодотворным и интересным. Приведем в качестве примера так называемую «функцию взаимовлияния», введенную при рассмотрении термодинамики тройных растворов [23]. В общем случае такая функция представляет собой отклонение экстенсивного свойства тройного раствора ($\Delta G_{\text{тр}}$) от суммы этих же свойств для бинарных растворов ($\Delta G_1 \Delta G_2$):

$$\Delta G_{\text{вл}} = \Delta G_{\text{тр}} - (\Delta G_1 + \Delta G_2) \quad (5)$$

Функция $\Delta G_{вл}$ отражает взаимодействия химического и молекулярного типа, появляющиеся в тройных растворах.

Аддитивность, которая описывает свойства ряда соединений, отличающихся по количеству одинаковых фрагментов (например, соединения, относящиеся к одному гомологическому ряду), можно представить в виде соотношения:

$$y = a + mb, \quad (6)$$

где m — число групп; a — постоянная, характерная для всего ряда; b — вклад в общее свойство повторяющегося фрагмента (группы).

Примеры таких зависимостей отыскать очень просто. Приведем известное правило Траубе — Дюкло, связывающее изменение поверхностного натяжения растворов при прибавлении одного и того же количества поверхностно-активных веществ, относящихся к данному гомологическому ряду. Если выразить поверхностную активность через работу адсорбции L , то правило можно выразить так:

$$L = L_0 + 625 m, \quad (7)$$

где L_0 — постоянная для данного ряда; m — число групп CH_2 [24].

Уравнение (6) является примером более общего типа зависимостей — корреляции.

МЕТОД КОРРЕЛЯЦИИ

Слово «корреляция» используется в современной науке в разных смыслах. В данном случае под этим термином понимается такое соотношение двух рядов величин, которое может быть выражено в виде более или менее точной функциональной зависимости. В современной науке построение корреляционных связей — один из употребительнейших способов трактовки экспериментальных данных. Корреляционные соотношения в общей форме можно выразить в виде следующей символической записи:

$$y = \varphi(p). \quad (8)$$

Здесь p — параметр, характеризующий переменный фрагмент данного ряда сравнения; φ — некоторая функция;

y — свойство вещества, принадлежащего данной корреляционной серии и включающее в себя фрагмент, охарактеризованный параметром p . Таким образом, отличие от аддитивности здесь в том, что в качестве характеристики фрагмента выступает некоторый параметр p . Если f — линейная функция, а параметр p совпадает с парциальным свойством фрагмента, имеет место аддитивность типа (6). На практике чаще всего функцию стремятся преобразовать так, чтобы получить линейную зависимость, т. е. как бы имитировать аддитивность. Последняя достигается путем соответствующего подбора параметра p .

По корреляционным зависимостям в современной литературе имеется очень много работ и обзоров, относящихся к самым разнообразным областям. Особенно детально разработаны эти вопросы в кинетике органических реакций [25, 26], химической термодинамике [14], теории жидкостей и газов [27]. По проблемам корреляционных зависимостей и родственному вопросу о сравнительных методах имеется ряд обобщений, среди которых выделяются работы М. Х. Карапетьянца [28].

Корреляционные соотношения, выраженные формулой (8), можно считать узловыми. Из этой формулы путем соответствующих преобразований или через изменения содержания понятия о параметре фрагмента p могут быть получены несколько видов эмпирических соотношений. Можно разграничить следующие два типа параметров p :

1) фундаментальный параметр, характеризующий атом или связь, входящие во фрагмент. Чаще всего это микросвойство (вес атома, заряд, радиус атома, различные характеристики связей — частоты, силовые постоянные и т. п.);

2) параметр, представляющий собой макросвойство некоторого вещества, включающего данный фрагмент в качестве своей составной части.

Разберем сказанное более подробно.

Фундаментальный параметр чаще всего представляет собой, как уже сказано, микросвойство. Это в основном величина, определяемая положением элемента в периодической системе. Например, выявлена связь между положением полосы поглощения расплава смеси нитратов щелочных и щелочноземельных металлов v и зарядом Z и радиу-

сом r соответствующих ионов. Это соотношение в несколько упрощенной форме выглядит так:

$$h\nu = 0,34 \frac{Z}{r} + 3,81, \quad (9)$$

Формула (9) справедлива для катионов с не очень сильным полем, таких, как Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba. Для Mg и Y она уже не выполняется.

Особенность фундаментального параметра состоит в том, что основанная на нем корреляционная зависимость или носит сугубо приближенный характер, или имеет узкие пределы приложения. О некоторых закономерностях, использующих фундаментальные параметры, будет сказано при рассмотрении проблемы электроотрицательности.

В качестве фундаментального параметра могут быть использованы и такие величины, которые получены в результате независимых исследований родственных соединений и представляющие собой, по существу, свойства этих соединений. Таковы, например, частоты колебаний, ионизационные потенциалы, сродство к электрону и т. п. Понятно, что между фундаментальным параметром и любым количественно измеримым свойством данного элемента или соединения нет резкой границы. Именно поэтому между параметрами первого и второго типа также нет ясно обозначенной границы.

В параметрах второго типа, т. е. свойствах соединений, содержащих данный фрагмент, можно выделить три варианта: свойство, характеризующее данный фрагмент, может быть тождественно изучаемому свойству, но относиться к другому родственному веществу, содержащему этот фрагмент. Это может быть также отличное от изучаемого свойство, относящееся к тому же самому веществу. Наконец, это может быть некоторое другое свойство, относящееся к другому веществу.

Все три указанных варианта образуют систему эмпирических корреляционных соотношений, которые могут быть легко представлены в виде формул. Пусть y_{ik} обозначает свойство данного вещества, причем первая цифра индекса символизирует тип свойства, а вторая — тип вещества, к которому относится это свойство. Тогда первый вариант корреляционного соотношения можно представить формулой:

$$y_{1k} = \varphi(y_{1l}). \quad (10)$$

Здесь имеется в виду одно свойство y_1 для двух рядов веществ, символизируемых индексами k и l . Предполагается, что k и l пробегают ряд значений, соответствующих членам двух рядов сравнений. Это первый метод сравнительного расчета М. Х. Карапетьянца [28].

Ясно, что соотношение (10) представляет собой результат совместного решения двух уравнений типа (8) с исключением параметра, характеризующего свойство общего фрагмента.

Соотношение (10) представляет собой один из наиболее употребительных приемов сравнения свойств рядов соединений. Таким путем проводится оценочный расчет многих неизвестных величин для неизученных соединений, опираясь на свойство изученных систем, содержащих тот же фрагмент.

Серию сходных веществ удобнее всего определить исходя из общих закономерностей химии. Так, это могут быть вещества, принадлежащие к двум родственным гомологическим рядам, или вещества, содержащие атомы, относящиеся к одной и той же группе периодической системы. Соотношения типа (10) представляют собой часто простые следствия аналогий, подсказываемых периодической системой.

Например, существует соотношение между теплотами образования сульфатов и селенатов одного и того же ряда металлов:

$$\Delta H \text{ MeSO}_4 = a + b\Delta H \text{ MeSeO}_4. \quad (11)$$

Здесь рассматривается два ряда сходных соединений, содержащих два родственных элемента — серу и селен. В каждом ряду имеется общий фрагмент — металл. Соотношение (11) представляет собой одну из бесчисленных закономерностей, которые можно получить на основе периодического закона, т. е. закономерной химической аналогии.

Второй вариант интерпретации свойства представляет собой, как сказано, метод характеристики фрагмента с помощью другого свойства того же вещества:

$$y_{1k} = \varphi(y_{2k}). \quad (12)$$

Здесь речь идет о сравнении двух свойств y_1 , y_2 для одного ряда веществ k . Предполагается, что k пробегает ряд зна-

чений, соответствующих отдельным членам ряда сравнения. Это второй метод сравнительного расчета М. Х. Карапетьянца [28].

Своеобразие этого метода состоит в том, что он предполагает существование какого-то определенного физического закона, связывающего различные свойства вещества. Закон этот действует в пределах ряда сравнения.

Для пояснения сказанного приведем линейное соотношение между плотностью и диэлектрической проницаемостью, обнаруженное для рядов сходных органических соединений, например для эфиров алкилфосфиновых кислот $C_nH_{2n+1}PO(C_2H_5)_2$. Другим примером является линейное соотношение между температурой начала диссоциации и теплотой диссоциации многих соединений (карбонаты, сульфаты и т. п.).

Частным случаем уравнения (12) будет тот случай, когда свойства y_1 и y_2 тождественны и отличаются только параметрами условий, при которых они измерены. Символически это можно изобразить так:

$$y_{1k} = \varphi(y'_{1k}). \quad (13)$$

Здесь y_{1k} , y'_{1k} — одно и то же свойство, измеренное при двух разных значениях параметра условий. Это третий метод сравнительного расчета М. Х. Карапетьянца [28]. В качестве примера приведем связь между вязкостью ряда производных типа C_6H_5X ; $X = F, Cl, Br, I$, измеренной при двух температурах:

$$\eta_{40}^0 = 0,72\eta_{20}^0 + 0,00043.$$

Следует указать, что замена параметра p на свойство соединения в формуле (12) представляет собой переход от корреляционного соотношения с параметром, относящимся к определенной детали строения соединений или сходным по свойствам их рядам (уравнение 10), к такому соотношению, где химические особенности вещества учитываются уже в неявной форме. Действительно, корреляция типа (12) ограничена рядом сходных соединений, но особенности состава и структуры членов этого ряда уже не входят в ее выражение. Это обстоятельство сближает корреляцию типа (12) с чисто физическими закономерностями, устанавли-

ливающими соотношения между несколькими свойствами веществ.

Возьмем для примера известное правило Трутона, связывающее теплоту испарения ΔH_v с температурой кипения T_k (c — константа):

$$\Delta H_v = cT_k \quad (14)$$

Это приближенное соотношение имеет, как известно, вполне определенное физическое обоснование и представляет собой способ выражения энтропии испарения. Вместе с тем соотношение (14) носит определенный эмпирический характер. Хотя границы применимости этого правила обусловлены химическими особенностями систем (для многих случаев правило Трутона неприменимо), тем не менее в формуле (14) эти химические особенности никак не отражены. Параметр вещества или фрагмента, непосредственно связанный со структурой, здесь не представлен.

Существует много способов, позволяющих уточнить соотношение (14), более тесно связать его со свойствами веществ. Например, константу c можно представить как более сложную функцию дополнительных свойств. Это сделано в известном уравнении Фиштейна:

$$\Delta H = T_k K_F (8,75 + R \ln T_k) \quad (15)$$

Здесь K_F представляет собой табличную величину, определяемую свойствами данного вещества. K_F может быть оценена и по дипольным моментам. Ясно, что введение K_F является только усложнением первоначального соотношения, как бы удвоением параметра вещества в формуле (12):

$$y_{ik} = \varphi(y_{2k}, y_{3k}). \quad (16)$$

Третий вариант корреляционного соотношения, как сказано, заключается в выражении свойств фрагмента p через некоторое свойство y_2 вещества, взятого из другого ряда:

$$y_{1k} = \varphi(y_{2l}), \quad (17)$$

где k и l характеризуют соответствующие члены двух рядов родственных соединений.

Интересным примером соотношения (17) являются корреляционные уравнения органической химии: например, известное соотношение между скоростями процессов в определенном ряду веществ и константой равновесия диссоциации ряда родственных соединений [25, 26].

Напомним, что константы скорости некоторых процессов в ряду производных бензойной кислоты определяются соотношением

$$\lg \frac{k_i}{k_0} = \sigma \rho. \quad (18)$$

Здесь k_i , k_0 — константы скорости некоторой реакции и реакции, взятой за стандарт соответственно; σ , ρ — постоянные. Первая константа σ характеризует заместитель, отличающий реагирующее вещество от стандарта, вторая ρ — связана с условиями, при которых проходит реакция. Влияние заместителя, т. е. отличие данного вещества от стандарта, может быть найдено из дополнительного предположения:

$$\sigma = \lg \frac{K_i}{K_0}, \quad (19)$$

где K_i , K_0 — константы равновесия электролитической диссоциации замещенных и незамещенных бензойных кислот соответственно. Самое существенное здесь заключается в том, что константы σ , полученные из данных по равновесию диссоциации кислот, могут быть перенесены на рассмотрение кинетических характеристик реакций, в которых участвуют родственные органические производные.

Из всего сказанного ясно, что соотношения (18), (19) представляют собой хороший пример использования корреляции типа (17). Здесь для характеристики скорости реакции в одном ряду веществ (y_{1k}) используются константы равновесия реакции соединений другого ряда (y_{2i}).

Для понимания методики построения корреляционных соотношений и выбора параметров представляет интерес процедура расчета константы σ . Очевидно, что это относительная величина, не связанная с какими-либо конкретными особенностями строения фрагмента. Константа по самому принципу расчета определяется лишь рядом сравнения и имеет смысл координаты данного заместителя

(фрагмента) в ряду. Константа представляет собой своеобразный относительный, условный параметр вещества p .

Очень характерным примером такого же относительного параметра может служить известная величина электроотрицательности, кстати говоря, во многом родственная константе σ .

Вопрос об относительных условных параметрах корреляции смыкается с проблемой качественных понятий химии, и мы рассмотрим его на примере электроотрицательности далее в специальном разделе.

Теперь же обратимся к исследованию еще одного важного класса корреляционных соотношений.

«КВАЗИСВОЙСТВА»

Все рассмотренные выше корреляционные соотношения относились к отдельным свойствам или отдельным дискретным состояниям вещества. Вместе с тем для химика чрезвычайно большое значение может иметь установление зависимостей, действующих при непрерывных изменениях одной из величин.

Построение эмпирических соотношений такого типа обычно идет по несколько иному пути. Здесь исходным пунктом является какое-либо теоретически обоснованное универсальное соотношение. Переход к эмпиризму сводится к постепенному введению в эту общую универсальную зависимость разнообразных поправок и эмпирических множителей. Методика такого эмпирического модифицирования универсальных теоретических соотношений представляет много поучительного, и мы рассмотрим с этой целью несколько примеров.

Начнем с уравнения для идеальных газов $PV = RT$. Эта формула, определяемая кинетической теорией, носит универсальный характер, так как относится к идеальным системам. Ее можно приблизить к реальным условиям, если внести дополнительные параметры, отражающие индивидуальность отдельных веществ. В уравнении Ван-дер-Ваальса это делается, например, с помощью постоянных a и b , свойственных каждому отдельному соединению:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT.$$

Но особый интерес представляет для нас другой метод введения индивидуальных характеристик вещества в общее идеальное уравнение. Это метод соответственных состояний.

Идея метода основана на подобии вида зависимостей между отдельными переменными, характеризующими вещество. Такое подобие закономерностей (но не тождественность их) позволяет подобрать подходящую процедуру, которая, будучи применена к каждой частной зависимости, делает ее универсальной, общей.

Так, в случае газов подобие вида зависимостей между $P - V - T$ для многих реальных газов позволяет свести их к единой зависимости, если вместо реальных P , V , T использовать приведенные значения. Последние могут быть получены при делении каждой из упомянутых величин на соответствующие критические параметры: давление, объем, температуру (P_k , V_k , T_k): $\pi = P/P_k$; $\varphi = V/V_k$, $\tau = T/T_k$. Таким путем получается уже универсальное уравнение следующего типа:

$$F(\varphi, \pi, \tau) = 0. \quad (20)$$

Неверно считать, как это часто делают, уравнение в форме приведенных параметров (20) как соотношение, в котором не учтена природа вещества. Такой учет в скрытой форме дан в самих приведенных параметрах, так как они включают индивидуальные свойства в виде критических величин.

Однако известно, что уравнение (20), для того чтобы его применять при более точных расчетах, должно учитывать еще ряд дополнительных индивидуальных свойств: фактор, определяющий симметрию молекул, их полярность, поляризуемость и т. п. Если считать, что соотношение (20) является теоретическим, то введение в него упомянутых выше дополнительных параметров явно переводит его в ранг эмпирических соотношений.

Процедура, подобная методу соответственных состояний и представляющая собой сведение частных зависимостей к общей путем включения дополнительных характеристик природы веществ, используется в ряде других случаев.

Так, например, сходство температурных зависимостей, теплоемкостей для многих веществ (рис. 4) позволяет свести их к одной зависимости, если применить своего рода

«приведенную температуру» вещества θ/T . Здесь θ — характеристическая температура, отражающая относительную способность колебаний к возбуждению или, иными словами, величину температурного кванта колебания $k\theta = h\nu$. Чем больше этот квант, тем более высокая температура требуется для возбуждения колебания. Несмотря на ясный физический смысл, характеристическая температура θ представляет собой очень сложное понятие, теоретический расчет ее сопряжен с большими трудностями. Поэтому θ часто определяется путем простого подбора или с помощью вспомогательных эмпирических формул.

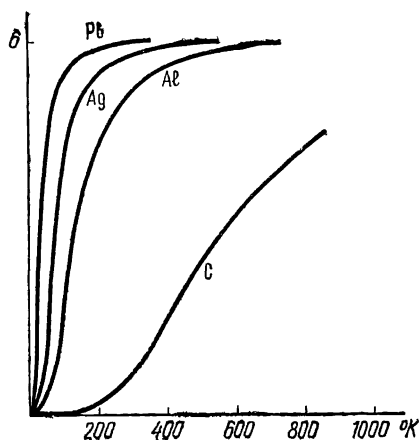


Рис. 4. Подобие вида зависимости теплоемкости от температуры для некоторых твердых тел.

Итак, создается ситуация, когда недостаток универсальной зависимости как бы возмещается за счет включения в формулу «приведенных» величин, отражающих индивидуальные свойства веществ. Такой прием, имеющий в ряде случаев теоретическое обоснование, иногда включает эмпирические моменты и лежит на грани между теоретическими и эмпирическими соотношениями.

В современной науке известен еще один метод, родственный методу соответственных состояний, где осуществляется сохранение универсальной закономерности путем подбора соответствующих специально рассчитанных величин. Речь идет об известном методе активности или методе эффективных величин.

Метод активности широко применяется в теории растворов. Этим путем удастся сохранить уравнение для идеаль-

ных систем в тех случаях, когда системы сильно отличаются от идеальности. Например, в известном уравнении для потенциала электрода в водных растворах E вместо концентрации c представляется активность a :

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg a, \quad (21)$$

$$a = \gamma \cdot c.$$

Здесь n — число электронов, участвующих в реакции; γ — коэффициент, на который следует умножить концентрацию, для того чтобы получить активность $\gamma \cdot c = a$; он представляет собой меру отклонения системы от идеальности. Коэффициент активности вычисляется по определенным правилам и может быть получен на основе совершенно независимых опытов. Так, его можно получить, исследуя давление пара, температуры замерзания, растворимость и, разумеется, электродвижущие силы растворов. Современная теория растворов позволяет в ряде случаев рассчитывать коэффициент активности и чисто теоретическим путем. Однако эмпирический характер понятия активности все же остается достаточно ярко выраженным.

Параллельно методу активности в теории растворов при расчете равновесия в газовых системах используется понятие легучести, которое представляет собой «исправленное» давление. Умножение реального давления на некоторый множитель приводит к возможности подстановки соответствующей величины в уравнение для идеальных газовых систем.

Своеобразным вариантом метода активности является методика эффективных параметров. Так, например, известно, что теория Н. Бора дает правильные количественные значения энергии электрона лишь для атома водорода или для ионов, содержащих один электрон. Напомним, что формула Н. Бора для энергии имеет вид:

$$E = \frac{me^4}{2h^2} \cdot \frac{Z^2}{n^2}.$$

Здесь m , e — масса и заряд электрона; Z — заряд ядра атома; n — номер уровня, на котором находится данный электрон.

Хотя для многоэлектронных атомов формула Н. Бора неприменима, тем не менее ей можно воспользоваться, если искусственно изменить величину заряда так, чтобы

она при подстановке в классическую формулу давала бы нужное значение энергии. Эту энергию можно определить из независимых опытов. В таком случае формула Н. Бора будет выглядеть так:

$$E = \frac{me^4}{2h^2} \cdot \frac{Z_{\text{эф}}^2}{n^2}, \quad (22)$$

где $Z_{\text{эф}}$ — эффективный заряд, представляющий собой, разумеется, эмпирически подобранную величину, которую, однако, можно определить независимыми способами.

Своеобразным приемом сведения индивидуальной закономерности к общей служит также и так называемый «коэффициент аффинности» (родственности).

Ясно, что методы соответственных состояний, активности эффективных величин и т. п. имеют много общего и сводятся к замене реального свойства некоторым видоизмененным свойством, которое можно назвать «квазисвойством». Такое наименование кажется целесообразным, так как указывает на родство этих приемов с очень широко распространенным в физике методом теоретического конструирования так называемых «квазичастиц». Таковы, например, хорошо известные квазичастицы фононы. Эти «частицы» введены для того, чтобы описать колебания атомов в твердом теле. Предполагается, что колебания, образующие звуковые волны, можно представить в виде частиц, свободно двигающихся внутри твердого тела. Многие свойства твердых тел можно описать, если рассматривать своеобразный «фононный газ», как будто бы существующий в твердом веществе. Любопытно, что фононы в отличие от обычных молекул обладают тем интересным свойством, что их количество растет с повышением температуры.

Аналогичны фононам и другие эффективные частицы (квазичастицы) — магноны, экситоны, плазмоны [29].

Принимая во внимание очевидную аналогию метода квазичастиц и описанных выше приемов введения эффективных величин, активностей или соответственных состояний, мы и предлагаем называть всю совокупность этих методов методом квазисвойств.

Указанный прием можно символически представить с помощью следующей записи: $\varphi(y^*, x) = 0$. (23)

Здесь y^* — квазисвойство; x — непрерывно меняющаяся величина. Символ y^* может обозначать не одно свойство, а также определенный комплекс свойств. Переходу от реального свойства (или комплекса реальных свойств) отвечает своеобразная операция «универсализации»: $My = y^*$. Эта операция и представляет собой введение в формулу тем или иным способом полученную индивидуальную характеристику данного вещества, будь то критический параметр, коэффициент активности, коэффициент аффинности и т. п. Смысл операции универсализации, таким образом, сводится к тому, чтобы сохранить универсальную закономерность. В ряде случаев «оператор универсализации» определяется обратным расчетом — через изучение наблюдаемых свойств и соответствующей «подгонки» величин к универсальной закономерности. Чаще всего используется одновременно как прямой, так и обратный пути оценки.

Существенно, что во многих случаях даже методом квазисвойств не удастся получить достаточно универсальной зависимости. В этом случае приходится прибегать к резкому ограничению области применения закономерности, т. е. того ряда веществ, для которых она справедлива. Чаще всего при этом зависимость сводится к соотношению между свойствами двух веществ. С помощью примененной нами символики такое соотношение может быть представлено следующей формулой:

$$\varphi_k(y_{11}, y_{12}, x) = 0. \quad (24)$$

Здесь φ_k символизирует серию сходных функций, различных для каждой пары веществ 1 и 2; x — непрерывно меняющееся свойство. Формула (24) выражает метод сравнения одного свойства y_1 двух веществ при непрерывном изменении некоторого параметра. Это четвертый метод сравнительного расчета М. Х. Карапетьянца [28], широко используемый при рассмотрении свойств многих систем. Существенно при этом, что наиболее удобным приемом оказывается сравнение свойств интересующих веществ со свойством одного и того же вещества, взятого в качестве стандарта.

Приведем в качестве примера сопоставление энтропии ряда хлоридов с энтропией четыреххлористого углерода в состоянии идеального газа [14] (рис. 5). Прямые линии, получающиеся при таком сопоставлении, располагаются

закономерно, причем для родственных веществ они образуют ясно выраженные семейства. Разумеется, функции, связывающие между собой свойства сравниваемых веществ, могут быть любыми. В случае, представленном на рис. 5, это линейные функции.

Заметим, что хотя каждый раз сопоставляются пары веществ, тем не менее речь идет о сравнении со стандартом последовательности целой серии сходных соединений.

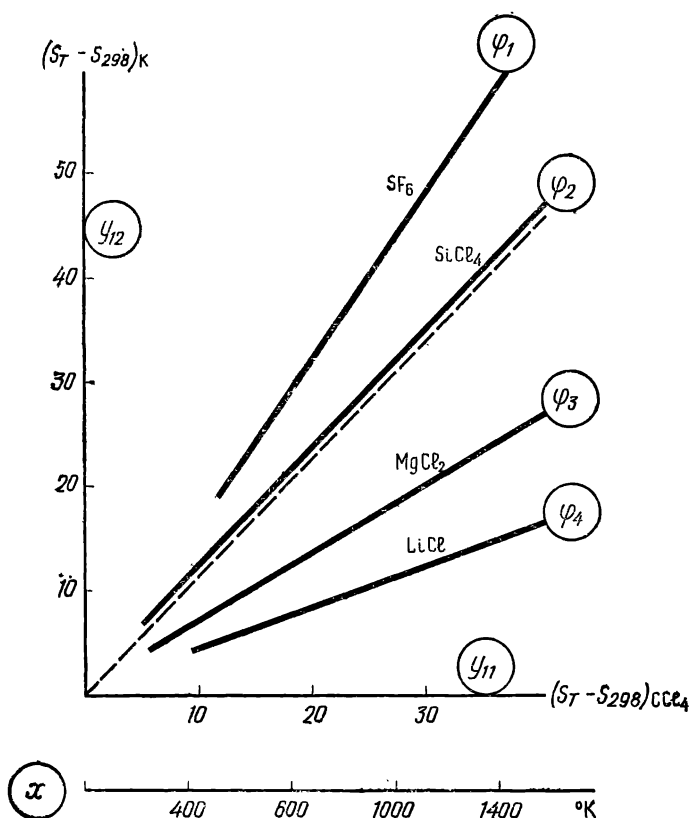


Рис. 5. Соотношение между разностями энтропии при данной температуре и при комнатной для стандартного вещества CCl_4 (y_{11}) и других веществ (y_{12}). Внизу графика приведена шкала непрерывно меняющегося свойства — температуры (x).

В каждом случае для каждой пары веществ получается своя функция, однако эти функции сходны (φ_k).

Ограничение общей зависимости может быть проведено по линии сужения числа сравниваемых веществ до одного. При этом сопоставляются уже два свойства. Соответствующая формула приобретает вид:

$$\varphi_k(y_{11}, y_{21}, x) = 0. \quad (25)$$

По классификации М. Х. Карапетянца это пятый метод сравнительного расчета: сравнение значения двух свойств одного вещества при непрерывном изменении параметра условий. Разумеется, и в этом случае вид функции φ_k определяется природой вещества, но для серии веществ эти функции подобны, что, очевидно, является также шагом к установлению универсальной зависимости.

Примерами соотношений (25) могут быть зависимости между скоростью звука U и теплотой парообразования ΔH_V , удельным объемом V и вязкостью η . Указанные соотношения справедливы в определенном интервале температур. Их математическое выражение следующее:

$$U = a \cdot \sqrt{\Delta H_V}; \quad (26)$$

$$\eta = \frac{b}{V - c}. \quad (27)$$

Константы a , b , c определяются природой веществ.

Своеобразным вариантом зависимости (25) является соотношение между одним и тем же свойством данного вещества, измеренном при двух разных значениях одного параметра условий и при переменном значении другого:

$$\varphi_k(y_{11}, y'_{11}, x) = 0. \quad (28)$$

Например, существует эмпирическое соотношение между значениями вязкости при 25 и 30° С для растворов уксусной кислоты при разных концентрациях. Здесь роль y_{11} и y'_{11} играет вязкость при двух температурах, роль x — концентрация.

Описанные методы корреляционных зависимостей могут быть представлены в виде схемы, отражающей их взаимные

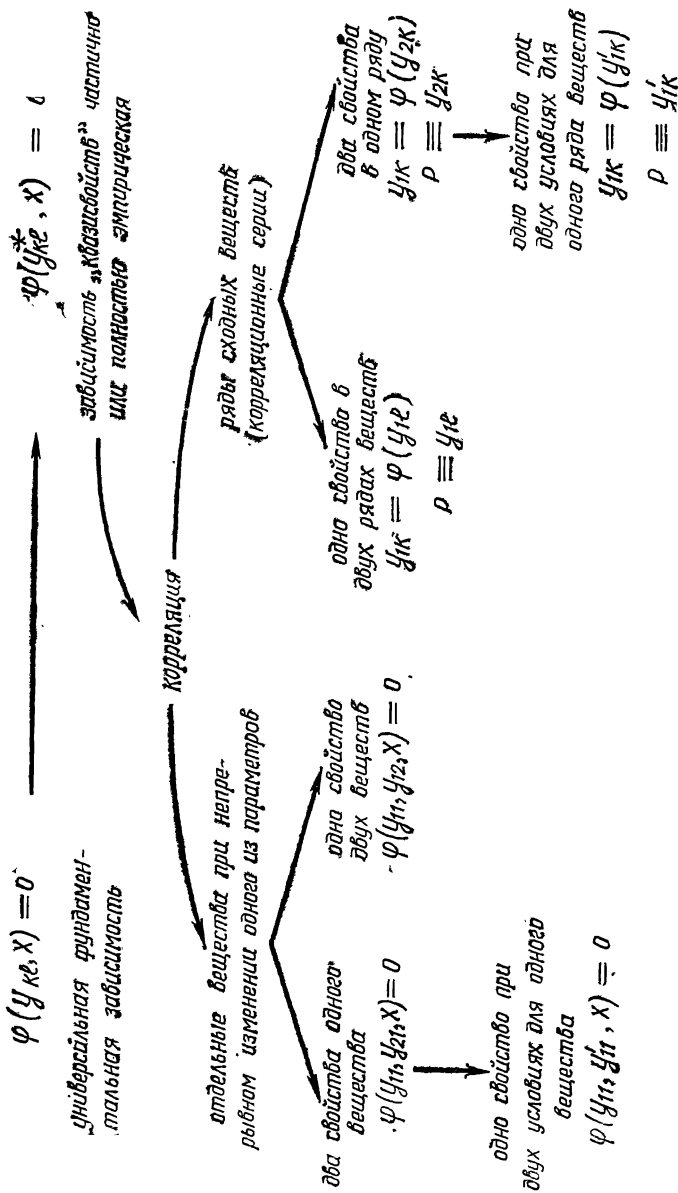


Рис. 6. Соотношение между различными типами корреляций.

отношения. На рис. 6 справа даны зависимости, справедливые для ряда веществ, слева — зависимости, ограниченные двумя или одним веществом, но при наличии непрерывного изменения некоторого параметра.

ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Как уже сказано, система эмпирических соотношений в химии имеет непосредственное касательство к химическим понятиям, которые также во многих случаях носят эмпирический характер и, следовательно, обусловлены теми же ограничениями. Разумеется, проблема химических понятий — это особая большая тема и в рамках настоящей работы ее трудно изложить достаточно полно. Поэтому мы ограничимся здесь только одним, как нам кажется, характерным примером химического понятия — понятием электроотрицательности.

Рассматривая историю учения об электроотрицательности и его современное состояние, можно хорошо видеть то своеобразное и во многом противоречивое положение, в котором оказываются общие химические концепции, опирающиеся на интуицию химика и классическую систему науки, но вместе с тем нуждающиеся в физическом обосновании. Таковы валентность, кислотно-основные свойства, реакционная способность и др. В кратких словах это положение может быть характеризовано двумя взаимоисключающимися высказываниями: «непригодность» и «незаменимость». Является ли такое состояние переходным и в ближайшее время в науке сформируется система более совершенных понятий, а существующие ныне будут просто отброшены, или произойдет более сложное взаимное проникновение понятий, находящихся на разных уровнях, покажет будущее. Так или иначе сейчас мы вынуждены мириться с таким положением. Кстати сказать, оно свойственно не только химии, но и большинству научных дисциплин, изучающих фундаментальные проблемы природы.

Возвращаясь к понятию электроотрицательности, отметим в первую очередь, что оно возникло почти сразу после формулировки атомной теории в начале XIX века и имеет

за собой, таким образом, уже полтора столетия истории [30]. Конец XVIII и первое десятилетие XIX века были, как известно, эпохой всеобщего увлечения «гальваническими явлениями», моды на электричество. Электричество как новый для науки феномен пытались использовать для объяснения и теоретического обоснования практически всех явлений природы. Именно тогда возникла мысль связать и даже объяснить ясно выраженный дуализм химических элементов (металлы — неметаллы) дуализмом электричества (положительный и отрицательный заряд). Эта мысль, легшая в основу «дуалистической теории» И. Я. Берцелиуса, породила ту неиссякаемую «электрохимическую традицию», которая, то усиливаясь, то ослабевая, пронизывает химическое мышление в последующие 150 лет. Выше уже был случай рассмотреть один из старинных приемов установления количественного соотношения между электрическими свойствами элементов, т. е., по существу, электроотрицательностью, разработанных А. М. Авогадро. Не проследивая дальнейшую историю этого понятия, перейдем к более новым взглядам, высказанным в 30-х годах нашего века Л. Полингом. Напомним, что согласно Л. Полингу, электроотрицательность определяется как мера отклонения энергии связи атомов двух разных элементов $\epsilon(A-X)$ от среднего арифметического энергии связей между парами одинаковых атомов $\epsilon(A-A)$, $\epsilon(X-X)$

$$\Delta = \epsilon(A-X) - \frac{1}{2} [\epsilon(A-A) + \epsilon(X-X)]. \quad (29)$$

Считая, что Δ характеризует разность электроотрицательности атомов A и X , Л. Полинг вводит без особой аргументации для конкретной величины электроотрицательности следующую условную функцию:

$$\chi_A - \chi_X = k \sqrt{\Delta}. \quad (30)$$

Здесь χ_A , χ_X электроотрицательности элементов A и X ; k — переводный множитель.

Не вдаваясь в анализ правомерности этого определения, а также реальности многих величин, необходимых для расчетов, отметим, что способ введения электроотрицательности очень напоминает обычный метод построения корреляционных соотношений, содержащих некоторые специальные константы, характеризующие специфику и индивидуальные особенности вещества.

Действительно, можно утверждать, что соотношение (29) является примером эмпирической корреляционной зависимости между свойствами двух рядов веществ. Например, ряда соединений, содержащих связь типа $A - X$, и соединений, содержащих одну из возможных связей между одинаковыми атомами. Соотношение (29) характеризуется функцией, которая оказывается индивидуальной для каждой пары A и X . Однако функции эти в общем подобны, и роль Δ сводится, таким образом, к тому, чтобы привести индивидуальные функции к некоторому общему универсальному виду. Нетрудно заметить, что в некотором смысле Δ играет роль «оператора универсализации», который, как мы видели, широко используется в методе «квазисвойств». Здесь, однако, в отличие от метода квазисвойств главный упор делается не на саму функцию, которая не имеет строгого обоснования, а на то конкретное видоизменение, которое она испытывает. Иначе говоря, в данном случае центр тяжести переносится на сам параметр, характеризующий индивидуальность вещества. Такой способ получения количественных критериев очень распространен. Здесь индивидуальность вещества характеризует тот множитель или та операция, которая сводит индивидуальную зависимость к некоторому общему виду. Следовательно, электроотрицательность вполне можно трактовать как параметр корреляции, способ компактного выражения свойств атома в данном состоянии или обособленной группы атомов. Именно в такой форме электроотрицательность особенно часто используется в современной учебной и научной литературе. Как уже сказано, электроотрицательность принадлежит к группе параметров относительного типа, не имеющих строгого физического обоснования, а полученных косвенным путем из расчета свойств. Такие параметры чаще всего имеют условные единицы измерения. Именно такова и общеупотребительная сравнительная единица электроотрицательности, введенная Полингом. Эта величина меняется в пределах от 0,8 до 4.

Электроотрицательность, полученная из одних свойств, может быть подставлена в уравнение для расчета других свойств. Природа электроотрицательности как корреляционного параметра выступает с особенной ясностью, если принять во внимание другие способы оценки этой величины, основанные на совершенно независимых опытных данных.

Так, согласно шкале Малликена электроотрицательность можно рассчитывать на основе данных по ионизационным потенциалам атома и его сродству к электрону (I, R). Здесь электроотрицательность чаще всего определяют как среднее арифметическое этих двух величин:

$$\chi_M = \frac{I + R}{2}. \quad (31)$$

Между электроотрицательностью по Полингу (χ_P) и по Малликену (χ_M) найдена вполне определенная корреляция:

$$\chi_M = 2,78\chi_P. \quad (32)$$

Следует заметить, что существует большой простор для дальнейшего усовершенствования этого понятия. Так, в частности, вопрос о потенциале ионизации и сродстве к электрону можно уточнить, используя, например, энергию отрыва или присоединения электронов с разными квантовыми числами, или брать атомы с разными гибридными состояниями (sp, sp^2, sp^3). Так может быть сформулировано понятие об орбитальной электроотрицательности, которое рассматривает уже не свойства атома в целом, а каждой его электронной орбитали. Можно установить соотношение между орбитальной электроотрицательностью и энергиями связи атомов в разных валентных состояниях [31].

Очень большое распространение имеют оценки электроотрицательности по данным о зарядах атомов и их радиусам. Это так называемая «геометрическая электроотрицательность», которая удовлетворительно коррелирует с другими упомянутыми выше системами. Электроотрицательность широко используется для установления корреляции с силовыми и частотными характеристиками связи. Особого упоминания заслуживает вариант корреляционной зависимости между ковалентными радиусами атомов r_A и r_X и разностью электроотрицательности (формула Шумахера — Стивенсона):

$$d_{AX} = r_A + r_X - \beta (\chi_A - \chi_X).$$

где d_{AX} — межатомное расстояние; β — const.

В общем, можно сказать, что практически все известные в настоящее время количественно измеримые свойства веществ, если их изучают на достаточно широком круге род-

ственных соединений, удастся так или иначе связать с электроотрицательностью.

В литературе неоднократно дискуссировался вопрос о том, в какой степени правомерно использование понятия электроотрицательности [32—33]. В работах, посвященных критике этого понятия, и в многочисленных дискуссионных статьях не раз высказывалась мысль о том, что это понятие является излишним. Все те корреляции, которые можно установить с его помощью, с таким же успехом выражаются прямо, подставляя вместо электроотрицательности ту самую величину, которая послужила для ее установления. Вопрос этот очень серьезен и от него нельзя отмахнуться, ссылаясь лишь на широкое распространение и удобство понятия. Действительно, одно из древнейших правил методологии научного мышления — «бритва Оккама» предостерегает против увеличения числа сущностей без необходимости. Итак, является ли электроотрицательность «лишней сущностью» или она действительно необходима?

Конечно, формально всегда можно заменить электроотрицательность той конкретной опытной величиной, на которой базировалось определение. Однако такая замена может оказаться не более целесообразной, чем замена скорости на отношение пути ко времени или замена мощности тока на произведение силы тока и напряжения. Подобная «экономия понятий» вряд ли целесообразна. Идя по такому пути, можно вообще скатиться к позитивистскому отрицанию всяких теоретических понятий и свести любые научные утверждения к соотношению измеренных на опыте величин.

Вопрос этот следует решать более конкретно, рассматривая электроотрицательность с двух сторон: во-первых, со стороны чисто эмпирической полезности и целесообразности понятия, во-вторых, со стороны возможности его теоретического обоснования.

Детальный анализ тех корреляционных соотношений, в которых используется эта величина при расчете, показывает, что во всех случаях она неплохо «работает» как некоторая корреляционная константа или параметр вещества. Тем не менее как и во всяком корреляционном соотношении обязательным является соблюдение определенных условий, ограничивающих круг соединений и элементов. Эти ограничения в каждом случае различны, но можно с определенностью утверждать, что общая шкала электроотрицательности элементов не может служить для точных рас-

четов и полезна лишь для ориентировки и в дидактических целях.

Так, например, хорошо известна последовательность свойств галогенов. Неплохое согласование получается, если сравнивать константы диссоциации замещенных карбоновых кислот типа XCH_2COOH , меняя X на галогены Cl, Br, I и водород. Этот ряд сохраняется во многих других соединениях и вполне отвечает последовательности электроотрицательности. Однако было замечено, что уже производные фтора дают заметные отклонения. Это обстоятельство показывает, что ряд сравнения даже для галогенов следует, по-видимому, ограничить или при переходе к фтору как-то учесть дополнительные факторы. Для фторопроизводных можно ожидать отклонений от общей зависимости, например, потому, что фтор в отличие от других галогенов способен давать кратные связи донорно-акцепторного типа. Это можно учесть, если, например, несколько изменить электроотрицательность фтора или дополнительно внести поправку на кратность связи.

Можно сказать, что как корреляционный параметр электроотрицательность оказывается родственной многим другим корреляционным константам, в частности уже упомянутой выше σ -константе Хаммета. Проведенный анализ соотношения этих двух констант [25] показывает, что, несмотря на общее соответствие в конкретных величинах, имеются и серьезные отклонения. Дело, по-видимому, в том, что классический расчет электроотрицательности по энергии связи охватывает несколько иной круг соединений и свойств. Действительно, как уже говорилось, расчет σ -константы проводился на основе исследования равновесия и кинетики определенного типа органических соединений довольно сложной структуры. В то же время электроотрицательность по Полингу включает данные по энергии связи между одинаковыми атомами. Это обстоятельство вводит в рассмотрение принципиально иной класс соединений — простые тела (случай галогенов — это F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). Соединения, содержащие эти связи, имеют ряд особенностей, которые вносят в расчет определенные дополнительные факторы и делают его не вполне сравнимым с тем, что требуется для оценки σ -констант. С другой стороны, σ -константы, оцененные на основе данных по ряду органических соединений, не включают в себя тех особенностей, которые свойственны простым телам. Таким образом, мы имеем здесь дело

с разными корреляционными сериями, для которых, естественно, требуется разный набор констант (параметров).

Разумеется, в других случаях электроотрицательность как параметр корреляции может быть использована и в той форме, как это дается в классической шкале Полинга. Однако во всех случаях, если есть необходимость в точной оценке, учитывается особенность соединений, входящих в корреляционную серию. Так, например, оказывается очень плодотворным сравнение рядов соединений, в которых содержится щелочной или щелочноземельный металл, редкоземельные элементы, платиновые металлы. В то же время оказывается гораздо менее удачным сопоставление соединений, включающих элементы четвертой или пятой группы периодической системы, где свойства элементов гораздо более сильно отличаются между собой и характер связи может быть существенно различным. Пример использования одной из форм выражения электроотрицательности мы уже приводили при рассмотрении спектральных данных для расплавов солей (9).

Итак, электроотрицательность как величина, характеризующая различие свойств элементов, интересна в первую очередь в виде качественной характеристики, указывающей на относительное положение элементов или соединений в ряду. Использование ее для количественной оценки определяется в каждом конкретном случае процедурой такой оценки, чем-то напоминающей измерение одной и той же физической величины различными приборами. Таким образом возникают различные «меры» электроотрицательности, отличающиеся единицами (энергия и ее функции, заряд, расстояние, напряжение и т. п.). Здесь уместно говорить об аналогии, например, с измерением температуры, которую в зависимости от использованного прибора можно выражать в длинах (палочные термометры), объемах (газовые термометры), напряжении (термопары), сопротивлении (полупроводниковые сопротивления), освещенности (пирометр) и т. д. Как качественная характеристика свойств вещества электроотрицательность не обладает размерностью, а определенные размерности имеют лишь коэффициенты, которые содержатся в уравнениях для конкретных свойств. Разумеется, характер избранной в каждом случае меры диктуется областью применения, природой элементов и свойств. Поэтому ограниченность тех или иных способов точной количественной оценки электроотрицательности

как бы заложена в самой ее природе как эмпирической величины.

В этой связи необходимо коснуться самого названия электроотрицательности. Тесная связь этого понятия с электрическими свойствами и ионностью как будто бы не подлежит сомнению. Тем не менее именно это обстоятельство оказывается здесь наиболее спорным. Первоначальное определение Полинга связывало электроотрицательность с мерой способности электронов к сдвигу в направлении одного из атомов. Однако последующее совершенствование методов исследования распределения электронов в молекулах значительно усложнило этот вопрос. Картина распределения электронной плотности оказалась зависящей от многих факторов, причем одним методом получались данные, которые было трудно согласовать с тем, что получено другим. В общем, электроотрицательность постепенно начала приобретать более отвлеченный смысл и стала служить не столько для характеристики особенностей распределения электронов, сколько как своеобразная мера различия элементов, образующих связь, различия, природу которого еще предстоит уяснить.

Дело здесь обстоит так же, как и во многих других случаях использования понятия, основанного на электричестве. Например, сейчас хорошо установлена нереальность существования высокозарядных ионов в конденсированной фазе (растворы, твердые тела). Тем не менее в научной и учебной литературе продолжают говорить о наличии в системах ионов O^{2-} , Al^{3+} и даже Mn^{5+} , S^{6+} . Во всех этих случаях термин «ион» определяет уже не столько заряженную частицу, существование которой сомнительно, сколько некоторое состояние атома в системе, описать которое другим способом гораздо труднее. Таким образом, происходит хорошо известное в науке смешение содержания понятия по отношению к его первоначальному смыслу, закреплению названием. Например, термин «сила тока» и другие понятия.

Переходя к вопросу о теоретическом обосновании понятия электроотрицательности, отметим, что он представляет собой отдельную большую проблему. В основном все дело сводится к попытке в той или иной мере связать это понятие с основами квантовомеханической модели химической связи. Так, можно сопоставить электроотрицательность с энергией кулоновского взаимодействия валентного элект-

рона с эффективным ядром атомов (ядро, окруженное неучаствующими в связи электронами). Можно сопоставить величину электроотрицательности и с кулоновским интегралом в методе молекулярных орбит. Именно такое понимание предлагается Маллиkenом и Коулсоном. Ясно, что это представление имеет тот недостаток, что искусственно выделяется один электрон, тогда как, строго говоря, следует рассматривать взаимодействие всех ядер со всеми электронами. Тем не менее как приближенный метод этот путь может иметь значение.

В последнее время показано [34], что кулоновский интеграл α можно непосредственно связать с ионностью связи, если ее выразить через коэффициент, определяющий вклад данной атомной орбиты (φ_A , φ_X) в молекулярную орбиту ψ_{AX} :

$$\psi_{AX} = N (\varphi_A + \lambda \varphi_X). \quad (34)$$

Для слабополярных связей элементов (неметаллов четвертой и шестой групп периодической системы) можно установить прямую и довольно простую связь между λ и α . Если далее принять кулоновский интеграл равным электроотрицательности по Малликену, то соответствие между ионностью и электроотрицательностью получится само собой.

В общем, вопрос о теоретическом обосновании электроотрицательности тесно связан с обоснованием других важнейших понятий структурной химии, имеющих классическое происхождение: связь, валентность и т. п. Если придерживаться совершенно строгого подхода, то все эти понятия оказываются несостоятельными, так как в молекуле нет ничего, кроме ядер и взаимодействующих с ними электронных облаков. Однако при применении различных приближений возникает возможность нахождения более или менее приближенных аналогов классических понятий, и в том числе понятия электроотрицательности. Таким образом, разобранная система понятий и эмпирических постоянных, объединяемых термином «электроотрицательность», позволяет понять тесную связь между параметрами эмпирических соотношений, классическими понятиями и концепциями современной строгой физической теории строения вещества. По существу, многие химические понятия, как и многие эмпирические закономерности, опираются на приближенные модели, причем для разных свойств и разных групп соединений эти модели могут отличаться. Если

эмпирические соотношения типа корреляции или аддитивности являются количественной формой выражения таких моделей, то химические понятия представляют ее качественный аспект.

Именно поэтому можно говорить о тесной связи проблемы эмпирических соотношений и моделирования. К рассмотрению этого вопроса мы и переходим.

ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Итак, эмпирические соотношения, используемые в химии, как и понятия, имеющие эмпирическую основу, несмотря на разнообразие форм и способов выражения, обладают многими общими признаками. Прежде всего характерно то, что они относятся к некоторой группе родственных соотношений, охватывающих довольно широкий круг соединений и свойств. Однако описание этих свойств и соединений проводится лишь в качественном плане, и при необходимости получения более или менее точных количественных зависимостей область их приложений сильно сужается. Так, в частности, конкретные корреляционные соотношения с данным набором численных коэффициентов относятся чаще всего к одному гомологическому ряду или охватывают соединения элементов одной группы периодической системы. Это же обстоятельство в какой-то степени свойственно и химическим понятиям, которые качественно описывают достаточно широко большой круг явлений, но при конкретизации оказываются применимыми только к определенным и сравнительно узким категориям химических систем. (Напомним в этой связи общее понятие о кислотах и основаниях и его конкретизацию при переходе к отдельным классам систем: водные растворы, неводные органические растворители, силикатные системы и т. д.).

Особенно большое значение имеет вопрос о теоретическом обосновании эмпирических соотношений и понятий, которые не являются прямыми следствиями общих теоретических принципов. Очень немногие обнаруженные на опыте закономерности получают прямое и исчерпывающее теоретическое обоснование. Иначе говоря, теория предполагает гораздо более ограниченную область действия закономерности, чем это в действительности наблюдается.

Так, уже в неоднократно цитировавшемся обзоре эмпирических соотношений М. Х. Карапетьянца [28] приводятся следующие примеры.

Известное линейное уравнение зависимости эквивалентной электропроводности (λ) от концентрации (уравнение Кальрауша) имеет следующий вид:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a \sqrt{c}. \quad (35)$$

Это уравнение справедливо для сравнительно малых значений концентрации. Интересно, что линейное соотношение между электропроводностью растворов двух веществ, которое можно получить совместным решением двух уравнений типа (35), оказывается справедливым в гораздо более широкой области концентрации (на три порядка больших, чем область приложения закона Кальрауша):

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \lambda'_{\infty} - a_1 \sqrt{c}; \\ \lambda_2 &= \lambda''_{\infty} - a_2 \sqrt{c}; \\ \lambda_1 - \lambda_2 &= (\lambda'_{\infty} - \lambda''_{\infty}) - (a_1 - a_2) \sqrt{c}. \end{aligned} \quad (36)$$

Такое же наблюдение сделано и по отношению к связи между температурами, отвечающими одинаковому значению теплоемкости:

$$T_M = AT_N. \quad (37)$$

(Здесь T_M , T_N — температуры одинаковой теплоемкости для двух веществ; A — постоянная). Формула (37) выполняется при низких температурах и является следствием «закона кубов» Дебая. Этот закон, как известно, устанавливает обратную пропорциональность между теплоемкостью и температурой. Он справедлив при очень низких температурах, в то время как формула (37), являющаяся его непосредственным следствием, действует гораздо в более широкой температурной области.

Это своеобразное явление выхода эмпирического соотношения за пределы теории, служащей для его обоснования, нуждается еще в дальнейшем изучении. Возможно, что в ряде случаев весь вопрос сводится к уменьшению величин при соответствующем уменьшении естественного разброса численных данных. Однако этим одним указанное

явление объяснить, вероятно, нельзя. В некоторых случаях проявляется определенная неполнота самой теории, ее неспособность охватить все опытные факты. Поэтому нередко теория, служившая обоснованием эмпирической закономерности, оказывается уже опровергнутой, но опирающиеся на нее эмпирические правильности продолжают сохранять свое значение. Такое превращение теоретически обоснованного соотношения в эмпирическое как бы «обратным ходом» — нередкое явление в науке.

Сказанное лучше всего можно проиллюстрировать на примере истории ионной модели, о которой мы уже не раз упоминали. Ионный тип связи представляет собою характерный пример специфически эмпирических способов оценки свойств, опирающихся на заведомо приближенную и упрощенную картину химического взаимодействия. Если 40—50 лет назад еще сохранялась определенная надежда на электростатическое объяснение многих химических явлений и делались вполне серьезные попытки расчета свойств многих соединений на основе данных электростатики как истинной картины явления, то сейчас электростатический подход сохранил лишь статус модели, дающей очень неплохое согласование с опытом. Хотя совершенно очевидно, что во многих молекулах вообще отсутствуют заряженные частицы, тем не менее расчет на основе простой электростатической схемы, проведенный достаточно аккуратно, со всеми необходимыми поправками, дает возможность получить вполне доброкачественную количественную информацию о таких важных свойствах молекул, как энергия связи, частоты колебаний и т. п. Интересно отметить при этом, что оценки по электростатической модели дают довольно хорошее приближение даже в случаях молекул с явно выраженной ковалентной связью. Например, можно сравнить электростатический расчет и опытные данные по энергии газообразных молекул некоторых галогенидов третьей группы [35]:

	AlF_3	AlCl_3	LaCl_3
Опыт	1397	1265	928
Расчет	1391	1269	945

Согласно существующим теоретическим данным галогениды алюминия имеют очень слабо выраженную ионность.

Вместе с тем, как видно из приведенных данных, имеется очень неплохое совпадение количественных электростатических расчетов с данными опыта. С другой стороны, хлорид лантана должен обладать заметно большей ионностью и, следовательно, для него можно ожидать лучшего совпадения, что в действительности не наблюдается. По-видимому, указанное согласование происходит не столько за счет правильности самой модели, сколько в результате взаимной компенсации ошибок и достаточно гибкой системы эмпирических поправок.

На примере применения электростатических расчетов видно своеобразное соотношение теории и эмпирии, которое характерно для многих областей современной науки. По существу, теоретические положения часто выступают как эталоны для построения эмпирических соотношений. Если таким эталоном была устаревшая теоретическая концепция, то, как уже сказано, основанное на ней эмпирическое соотношение просто теряет теоретическое обоснование и продолжает развиваться независимо. Если же эталоном послужила теоретическая концепция, сохраняющая свое значение в современной науке и имеющая физическое обоснование, то эмпирическое соотношение вводится с помощью метода «квасисвойств» — активностей, эффективных величин и тому подобных приемов. Во всех случаях, однако, здесь имеет место одна и та же познавательная ситуация: эмпирическое соотношение строится как модель. Эта модельная функция эмпирических закономерностей и в некотором отношении понятий представляется нам особенно важной для современной химии.

Для пояснения указанной ситуации очень интересно провести аналогию между методикой построения эмпирических соотношений и методом моделирования в современной химической технологии, получившим столь широкое распространение.

По существу, дело обстоит так, что для большинства технологических процессов механизм реакций и действие отдельных факторов на прохождение процесса теоретически предсказать очень трудно, а иногда и вообще невозможно. С другой стороны, полное исследование процесса требовало бы слишком большого времени [36]. В связи с этим система, максимально приближенная к той, с которой имеют дело на практике, исследуется в лабораторных условиях при варьировании тех параметров, которые будут меняться

на деле. Хорошо разработанная сейчас методика математического планирования эксперимента позволяет избежать при этом очень большого числа опытов и за сравнительно небольшой отрезок времени и при минимальной затрате материалов получить необходимые сведения о процессе. Сведения эти обобщаются в виде математической модели, представляющей собой некоторое уравнение, включающее в качестве функции y выход целевого продукта или некоторую характеристику его свойств, а в виде аргументов x_1, x_2, x_3 те условия, которые варьировались при опыте:

$$y = a + bx_1 + cx_2 + dx_3 + ex_1x_2 + fx_2x_3 + \dots \quad (38)$$

Легко понять, что исследования этой модели дают уже достаточно большую информацию о процессе. Очевидно, чем больше параметры b, c, d , тем выше вклад или сильнее влияние соответствующего условия x_1, x_2, x_3 . Параметры e, f показывают степень взаимодействия условий x_1x_2, x_2x_3 . Чем больше эти последние величины, тем, соответственно, сильнее взаимодействуют между собой условия x_1, x_2, x_3 . Анализ уравнения (38) позволяет спланировать и дальнейшее изучение процессов, его более детальное лабораторное и полупромышленное исследование. В результате удастся получить сведения, необходимые для создания наиболее рациональной технологической схемы, избегнув детального физико-химического изучения процесса.

Из всего, что сказано о технологических моделированиях, следует: между ними и построением эмпирических соотношений есть очень много общего. Как здесь, так и там сложность изучаемого процесса не дает возможности построить достаточно строго теоретически обоснованную закономерность, и приходится довольствоваться приближенными моделями, основанными на неполном знании, на исследовании некоторых отдельных внешних проявлений внутренней природы явления.

Тот факт, что никаких подробных сведений о характере связей в системе и механизмах физико-химических процессов не требуется, сближает подход, осуществляемый в математическом моделировании, с методом «черного ящика». Здесь исследование сводится к воздействию на систему как целое (вход) и рассмотрение ответных реакций (выход). Каждое такое воздействие или ряд подобных ему дает определенный «срез», «сечение» системы. Из совокупности таких

«срезов» и удастся создать более или менее цельную картину всего явления или объекта.

При построении эмпирических соотношений в теоретической химии в отличие от модели в химической технологии речь идет о некоторой организации атомов, закономерности взаимодействия которых не выяснены. Здесь создается модель, в которой роль «отзыва» играет тот или иной физико-химический параметр, а роль «входа» — определённые изменения в структуре или составе, задаваемые исследователем. Основным критерием правильности такой модели является возможность предвидеть и воспроизводить изменения в характере ответных реакций системы при соответствующих изменениях ее состава и структуры.

Например, как уже сказано выше, при исследовании реакций органических соединений в качестве «входа» используются различные заместители, помещаемые в бензольном ядре. «Выходом» при этом оказываются количественно измеримые свойства соединений, такие, как скорости реакций, константы равновесия и т. п. Корреляционное соотношение любого из описанных выше типов может, таким образом, трактоваться как математическая модель.

В этой связи не покажутся парадоксальными некоторые замечания, касающиеся метода корреляции. Так, В. А. Пальм в уже упоминавшейся фундаментальной монографии, посвященной этому вопросу [25], указывает на необходимость при построении корреляционных соотношений отвлечения «от какой бы то ни было конкретной картины физических явлений» (стр. 41). В полемике, посвященной сравнительному методу расчета М. Х. Карапетянца, Н. И. Кобозев [37] высказал весьма глубокую мысль о родстве указанных соотношений с аффинным преобразованием в математике. Он же указал, что сравнительный метод идет как бы «мимо линий строения свойства» и не предполагает необходимости опираться на детальное знание структуры вещества.

В связи с тем что построение корреляционных соотношений может рассматриваться как вариант метода моделирования, попытаемся дать его трактовку в более общем плане, пользуясь современными представлениями о моделях [38].

Пусть система обладает некоторыми свойствами, которые иногда называют атрибутами, $A_1, A_2, A_3 \dots$. Этим атрибутам отвечает некоторое множество измеряемых или поддающихся исследованию переменных $V_1, V_2, V_3 \dots$.

Тогда моделью изучаемой системы S будет просто некоторое собственное подмножество прямого произведения множеств:

$$S \subset V_1 \times V_2 \times V_3. \quad (39)$$

Ясно, что в простейшем случае модель можно задать простым перечислением всех переменных, входящих в семейство множеств V_1, V_2, V_3 . Но такое простое перечисление недостаточно эффективно, в особенности оно неудобно для практического использования. (Обширные таблицы или графики не всегда дают возможность рассмотреть все вариации параметров, не говоря уже о некотором неудобстве пользования). Поэтому для описания явлений ищут более конструктивную процедуру, например, отыскивают такую функцию, которая смогла бы связать между собой отдельные переменные. Конечно, функция удобна лишь тогда, когда она связывает немного переменных, чаще всего две. Такое «бинарное соотношение» и используется в практике:

$$x_1 = f(x_2). \quad (40)$$

Здесь x_1 — конкретное значение множества V_1 ; x_2 — соответствующее значение переменной V_2 . Очевидно, что функция (40) получена в результате процедуры, сводящейся к нахождению той комбинации переменных значений атрибутов A_1 и A_2 , которые даются опытом. Соотношение (40) представляет собой общий тип всех эмпирических зависимостей.

Разумеется, формула (39), представляющая собой выражение для любого отношения, не исчерпывается простой функциональной зависимостью, а включает в себя большое число других типов взаимных связей между атрибутами или отвечающими им переменными. Это могут быть отношения следования (порядка), генетические отношения и многие другие. Формой выражения таких соотношений могут быть ряды, таблицы, генетическое дерево и другие разнообразные формы аналитической и графической интерпретации отношений.

Здесь мы видим, как качественные методы сравнения веществ, в частности метод аналогий, как бы смыкаются с системой количественных эмпирических соотношений, образуя непрерывный континуум средств обобщения результатов экспериментального исследования. Все множеств-

во этих средств и можно назвать «химическим моделированием».

Своеобразную переходную область между качественными методами аналогии и другими подобными методами, с одной стороны, и корреляционными соотношениями — с другой, представляют многочисленные методы моделирования одних химических процессов с помощью других. Этот метод широко применяется для исследования реакционной способности многих сложных химических систем. Так, широко применяется метод моделирования в науке о ферментах [39]. Для изучения ферментативных систем, содержащих определенный металл, в качестве модели используются более простые соединения этого же металла (комплексы, неорганические соли). Часто используется метод моделирования при изучении реакций такого сложного природного продукта, каким является лигнин. Реакции отдельных фрагментов сложной структуры лигнина моделируются с помощью близких по природе низкомолекулярных соединений. Хорошим примером использования моделей этого типа является химия силикатов. Известно, что в силикатах реакции проходят с весьма малой скоростью, во многих случаях требуется применение очень высоких температур. По мысли Гольдшмидта, силикаты можно смоделировать, если провести замену кислорода в силикате на атом фтора, а кремния — на бериллий [40]. Обладая близким радиусом и сходными химическими функциями, но более низкой валентностью, фтор и бериллий создают как бы ослабленную модель силиката. Например, система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ может быть моделирована системой $\text{NaF} - \text{BeF}_2$. При этом положение соответствующих температур на диаграммах плавкости оказывается соответственно ниже приблизительно в 2,8 раза. Соединения фтора и бериллия (фторобериллаты) как модели силикатов могут быть использованы и для интерпретации термодинамических свойств. Например, для теплот образования справедливо приближенное соотношение: силикат/фторобериллат = 1,91. Легко видеть, что приведенная формула фактически является корреляцией типа (10), которая, в свою очередь, представляет собою частный случай основного химического типа корреляции — соотношение (8).

С другой стороны, нельзя не заметить, что это же соотношение является определенной формой химической аналогии, той самой, которая, в частности, представляется с

помощью положения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Аналогию соединения элементов, находящихся в одних и тех же группах, и другие формы аналогии вполне можно рассматривать как варианты химического моделирования, например, моделирование силикатов германатами и селенатов сульфатами и т. п.

Разумеется, периодический закон не сводится к одному моделированию, это более общий принцип природы. Тем не менее моделирование как момент им охватывается. Вопрос этот, однако, уже требует специального рассмотрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы изложили некоторые общие особенности эмпирических соотношений и понятий в современной химии. Подготовленная развитием науки прошлого столетия, система эмпирических зависимостей стала сейчас одним из важнейших способов трактовки экспериментальных данных, предсказания новых свойств и проведения расчетов в теории и практике. Существенно, что эмпирические взаимоотношения, применяемые в различных отраслях химии и опирающиеся на разные теоретические принципы, имеют много общего. Как мы пытались показать, это касается в первую очередь приемов объединения исследуемых систем в ряды по общим признакам (корреляционные серии, ряды сравнения, плеяды и т. п.) и методов обобщенного представления структуры (способы фрагментирования). По-видимому, есть основание говорить о том, что вся система эмпирических соотношений в химии может рассматриваться сейчас как особая область «химического моделирования».

Следует отметить, что применение методов химического моделирования ни в коем случае не может отождествляться с объяснением явлений. Открытие того или иного эмпирического соотношения, даже выраженного в виде хорошо «работающей» математической зависимости, служит подспорьем при разработке теоретического объяснения, но не может заменить последнее. Нужно ясно отличать вопрос о причинах, определяющих данное химическое свойство и уходящих своими корнями в теорию строения вещества или теорию химических процессов, и вопрос об эмпирической зависимости, найденной между теми или иными свойствами. Нельзя отвергать эмпирическую зависимость только потому, что неизвестно или неполно ее теоретиче-

ское обоснование, так же как нельзя пренебрегать теорией, если она неспособна полностью охватить известные эмпирические соотношения.

С рассматриваемым вопросом тесно связана проблема химических понятий, что сказывается прежде всего в ясно выраженной связи многих понятий с определенными рядами сходных веществ. Именно поэтому при переходе от одной категории соединений к другой содержание понятий иногда изменяется, причем это изменение не всегда сознается исследователем. В результате, как мы видели, возникают целые комплексы родственных понятий, подобные семействам родственных эмпирических соотношений. Это широко известные «диффузные понятия», доставляющие очень много хлопот специалистам, стремящимся создать четкую терминологию и систему строгих дефиниций.

Живучесть и несомненная практическая значимость таких диффузных понятий заставляет с осторожностью подходить к попыткам их полного опровержения. В свете представлений о химическом моделировании, по-видимому, нецелесообразно требовать сейчас или ожидать в будущем строгого и однозначного их физического обоснования. Вполне возможно, что развитие науки позволит отыскать несколько путей связи их с фундаментальными принципами. Можно сказать, что, несмотря на свою многозначность и некоторую противоречивость, эти понятия отвечают единому представлению, но это единство относится к тому уровню рассмотрения природных объектов, который можно объединить термином «химической организации» [41]. Ясно, что те отдельные категории объектов, которые характерны для химической организации и отражены в соответствующих понятиях, вовсе не обязательно должны иметь однозначное соответствие с понятиями на других уровнях организации. В этом отношении можно провести несколько рискованное сравнение с физиологическими свойствами веществ. Хорошо известно, что многие вещества, имеющие совершенно различный состав и химическое строение, обладают очень сходным физиологическим действием, например одинаковым запахом или токсичностью. Таким образом, можно говорить о разных молекулярных механизмах, вызывающих сходные реакции. Ясно, что здесь мы встречаемся также с двумя четко разграниченными уровнями организации, между которыми имеется достаточно сложная связь.

Нам представляется, что необходимость признания существования нескольких уровней рассмотрения понятий и их разграничение отвечают особенностям современного стиля мышления и имеют прямое отношение к эмпирическим закономерностям и их теоретическому обоснованию. Этот вопрос связан с переходом от жесткого детерминизма, господствовавшего в недавнем прошлом, к вероятностному подходу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев. «Основы химии», т. 1. М.—Л., Госхимтехиздат, 1934.
2. В. Оствальд. Основные начала теоретической химии. Пер. под ред. И. В. Каблукова. М., 1891.
3. Н. Корр. *Annal. der. Chemie.* 1889, 250, s. I.
4. Г. В. Быков. Амедео Авогадро (Очерк жизни и деятельности). М., «Наука», 1970.
5. Д. И. Менделеев. Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу. СПб, 1856; Удельные объемы. СПб, 1856; Собр. соч., т. 1. Л., ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934.
6. Д. И. Менделеев. Собр. соч., т. 25. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952.
7. С. А. Щукарев, Р. Б. Добротин. Вестник ЛГУ, 1954, № 2, стр. 165.
8. Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы в химии. Л., Госхимиздат, 1960.
9. С. С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. М., Изд-во МГУ, 1959.
10. Вант-Гофф (Vant-Hoff). Зависимости между физическими и химическими свойствами и составом. Пер. И. И. Жукова, под ред. В. А. Кистяковского. СПб, 1903.
11. Д. И. Менделеев. Периодическая законность для химических элементов.— В кн.: Новые материалы по истории открытия периодического закона. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
12. Ю. А. Жданов. Очерки методологии органической химии. М., «Высшая школа», 1960.
13. Г. Ф. Воронович. Расчет термодинамических свойств веществ методом молекулярного подобия.— В сб.: «Современные проблемы физической химии», т. 6. М., Изд-во МГУ, 1972.
14. М. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.

15. В. М. Т а т е в с к и й. Основы классической теории строения молекул (учебно-методическое пособие по курсу «Строение молекул»). М., Изд-во МГУ, 1971.
16. S. W. Benson, J. N. Buss. Journ. Chem. Phys. 1958, 29, p. 546.
17. А. А. А п п е н. Химия стекла. Л., «Химия», 1970.
18. В. Х ю к к е л ь. Химическая связь. М., ИЛ, 1960.
19. Б. М. К е д р о в. Успехи химии, 1952, 21, № 8, стр. 969.
20. А. Г е г е л ь. Энциклопедия философских наук. Ч. 1. Логика. М.—Л., 1930.
21. Д. И. М е н д е л е е в. Научный архив. Растворы. М.—Л., «Наука», 1960.
22. Б. В. И о ф ф е. Успехи химии, 1960, 29, № 2, стр. 137.
23. Л. С. Л и л и ч. Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов. Л., Издательство ЛГУ, 1967.
24. Н. К. А д а м. Физика и химия поверхностей. М.—Л., ОГИЗ, 1947.
25. В. А. П а л ь м. Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967.
26. Ю. А. Ж д а н о в, В. И. М и н к и н. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону, Изд-во РГУ, 1966.
27. Р. Р и д, Т. Ш е р в у д. Свойства газов и жидкостей (определение и корреляции). Л., «Химия», 1971.
28. М. Х. К а р а п е т ь я н ц. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965.
29. М. И. К а г а н о в. Магноны и плазмоны. М., «Знание», 1973.
30. Г. В. Б ы к о в. К истории учения об электроотрицательности в химии.—В кн.: Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности. М., «Наука», 1966, стр. 235.
31. С. С. Б а ц а н о в. Электроотрицательность и эффективные заряды связей атомов. М., «Знание», 1971.
32. В. П. С п и р и д о н о в, В. М. Т а т е в с к и й. Журнал физической химии, 1963, 37, стр. 994, 1236, 1583, 1973, 2164.
33. Электроотрицательность (доклады на совещании по обсуждению концепции электроотрицательности). Новосибирск, Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1965.
34. Н. П. Б о р и с о в а. Журнал структурной химии, 1969, 10, стр. 1053.
35. К. С. К р а с н о в. Теплофизика высоких температур, 1966, № 1, 139.

36. Е. В. Маркова, А. Е. Рохваргер. Математическое планирование химического эксперимента. М., «Знание», 1971.
37. Н. И. Кобозев. Журнал физической химии, 1946, 30, 464.
38. М. Месарович. Теория систем в биологии.—В кн.: Теория систем в биологии. М., «Мир», 1971.
39. Л. А. Николаев. Биокатализаторы и их модели. М., «Высшая школа», 1968.
40. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1962.
41. В. И. Кузнецов. Эволюция представлений об основных законах химии. М., «Наука», 1967.
-

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ИЗ ИСТОРИИ ИЗУЧЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ЭМПИРИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ В ХИМИИ	5
НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭМПИРИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ	13
МЕТОД АДДИТИВНОСТИ	16
МЕТОД КОРРЕЛЯЦИИ	23
«КВАЗИСВОЙСТВА»	30
ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ	39
ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	57
ЛИТЕРАТУРА	60

Роман Борисович ДОБРОТИН
ЭМПИРИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ
СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

Редактор В. Поздышев
Обложка М. Дорохова
Художественный редактор В. Конюхов
Технический редактор А. Красавина
Корректор Н. Пехтерева

A06747 Индекс заказа 44104
Сдано в набор 21/XII 1973 г.
Подписано к печати 12/III 1974 г.
Формат бумаги 84×108^{1/32}
Бумага типографская № 3 Бум. л. 1
Печ. л. 2 Усл.-печ. л. 3,36 Уч.-изд. л. 3,16
Тираж 52 250 экз. Заказ 2593 Цена 10 коп.
Издательство «Знание». 101835, Москва, Центр,
проезд Серова д. 3/4.
Чеховский полиграфический комбинат
Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли
г. Чехов Московской области

10 коп.

Индекс 70 074