

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЗАОЧНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

И. А. Пресс

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург

2004

Утверждено редакционно-издательским советом университета

УДК 54.654. 197. 07

Пресс И.А. Строение вещества: Учебное пособие. – СПб.: СЗТУ, 2004. - 150 с.

Учебное пособие предназначено студентам 1 курса, изучающим дисциплины “Химия”, “Неорганическая химия” и “Общая и неорганическая химия”, и составлено на основании учебных программ по данным дисциплинам с учетом содержания государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по направлениям подготовки дипломированных специалистов и направлениям подготовки бакалавров.

Изложены теоретические основы тем “Строение атома”, “Периодическая система Д. И. Менделеева”, “Химическая связь и строение молекул”. Значительное внимание уделено историческим аспектам формирования современных представлений о строении вещества. Приведены материалы для повторения, вопросы для самопроверки, тестовые задания. Пособие может оказать существенную помощь студентам в выполнении контрольных заданий и при подготовке к экзамену по указанным учебным дисциплинам.

Рецензенты: кафедра физики и химии Санкт-Петербургского военно-морского института (зав. кафедрой А. Б. Федорцов, д-р. физ.-мат. наук, проф.); Ю. С. Тверьянович, д-р хим. наук, проф. СПбГУ; Г. П. Федотова, канд. хим. наук, доц. СПбГИ

© Северо-Западный государственный заочный технический университет, 2004

© Пресс И.А., 2004

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее издание предназначено студентам 1 курса, изучающим дисциплины химического цикла. Содержание учебного материала предполагает наличие базовых знаний по химии, полученных в средней школе. Тем не менее, автор счел целесообразным повторить некоторые основополагающие моменты теории строения вещества, изучаемые в школе, в помощь тем студентам, которые имеют значительный перерыв в учебе.

Самостоятельная проработка учебного материала подразумевает не пассивное чтение текста, а систематическую проверку эффективности своей учебной работы, контроль усвоения пройденного материала. С этой целью в каждом разделе приведены краткие материалы для повторения, на с. 134 помещен перечень основных умений по темам “Строение атома”, “Периодическая система Д. И. Менделеева”, “Химическая связь”, а на с.135 и 138 имеются вопросы для самопроверки и тестовые задания, содержание которых соответствует экзаменационным требованиям по соответствующим дисциплинам. Примеры, иллюстрирующие учебный материал, излагаемый в данном учебном пособии, отражают содержание задач контрольного задания по соответствующим темам.

ВВЕДЕНИЕ

Раздел учебной программы по дисциплинам “Химия”, “Неорганическая химия” и “Общая и неорганическая химия” “Строение вещества”, охватывает теоретический базис современной химической науки. Освоение этого раздела предполагает создание основы для формирования современного научного мировоззрения, естественнонаучной картины мира, приобретение необходимого уровня фундаментального общетеоретического образования, позволяющего впоследствии достичь высокого профессионального уровня в самых разных областях практической деятельности.

Становление современной теории строения вещества происходило в течение значительного периода времени, сопровождалось гениальными открытиями и драматическими заблуждениями. Автор стремился показать динамику формирования теоретических представлений, основополагающую роль эксперимента, методологию научных исследований, соотношение науки и практики.

Глава 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

1.1. Атом и материя

Представлениям об атоме как некотором "первокирпичике" материи более двух тысяч лет. Каждый школьник сегодня знает, что слово это возникло от древнегреческого "ατομοζ", что означает "неделимый". Менее известен тот факт, что среди мыслителей Древней Греции не было единства по вопросу о корпускулярной или непрерывной природе вещества. Обе противоположные точки зрения находили своих последователей.

Сторонники *корпускулярной* (слово "корпускула" означает частица) теории ввели понятие *атом*, понимая под ним абсолютно неделимую и неизменяемую частицу, представляющую собой предел делимости материи. Им противостояли сторонники воззрения о бесконечной делимости вещества, использовавшие для выражения этого понятия термин "*гайл*".

В наше время представление об атомном строении вещества является общепринятым. Однако существуют области науки, которые успешно развиваются, базируясь на представлениях о непрерывной природе некоторых форм материи. В частности это относится к электромагнитному и гравитационному полям.

Две формы существования материи – вещество и поле – во многих экспериментах проявляют себя весьма независимо. Тем не менее, их единство и взаимная дополнительность очевидны и могут расцениваться как общая иллюстрация единства окружающего нас мира. Нет сомнений, что в будущем, с развитием техники эксперимента понятие "атом" существенно дополнится и расширится. Не исключено, что и сами представления об атоме существенным образом изменятся. Однако, на данном этапе развития науки нет оснований ожидать революционных изменений в этой области, поскольку атомная теория стоит на прочном фундаменте экспериментальных данных.

1.2. Экспериментальные доказательства сложного строения атома

Около 2300 лет атом считался самой малой простейшей частицей, из множества которых построены все материальные тела. Этот период продолжался с IV века до н.э., когда древнегреческий философ Демокрит (460 – 370 г. до н.э.) ввел это понятие, и до конца XIX века, когда результаты исследований в области физики стали противоречить представлениям о неделимости атома.

Какие же *экспериментальные факты* свидетельствуют в пользу сложного строения атома?

Конец XIX века ознаменовался рядом открытий в области физики, показавших, что атом имеет сложную структуру и состоит из частиц меньших размеров – субатомных частиц. Первое из них основывалось на изучении лучей, испускаемых отрицательно заряженным электродом – катодом, и потому получивших название катодных. Существование *катодных лучей* было продемонстрировано Круксом и Гольдштейном в 70-ые годы XIX века. Знакомый нам сегодня пример подобного явления – свечение неоновых трубок, используемых в световой рекламе. Это же явление лежит в основе работы кинескопа телевизора.

В 1895 г. Конрад Вильгельм Рентген открыл X-лучи, названные впоследствии *рентгеновскими лучами* (правда, американцы, англичане и французы сохранили первоначальное название, данное Рентгеном – "X-Rays" – X-лучи).

Проводя опыты с катодными лучами, 8 ноября 1895 года Рентген обнаружил слабое свечение экрана, несмотря на то, что вся аппаратура была плотно закрыта черной бумагой. Он объяснил этот факт проникновением через бумагу излучения, изучил и описал его свойства. С помощью X-лучей Рентген фотографировал скелет кисти своей руки и кусочки металла, помещенные в деревянный ящик. Рентген установил такие свойства X-лучей, как высокая проникающая способность, ионизирующее воздействие. Однако природа рентгенов-

ских лучей (представляющих собой электромагнитные колебания с малой длиной волн) стала понятна существенно позже.

В следующем году Антуан Анри Беккерель показал, что соль урана самопроизвольно испускает невидимое глазу излучение, подобное рентгеновским лучам. Беккерель изучил свойства этого излучения и пытался раскрыть его природу. Однако ему это не удалось: ученый ошибочно счел обнаруженное им излучение одной из форм флуоресценции.

"Лучи Беккереля" впоследствии были подробно изучены Пьером и Марией Кюри. Самопроизвольное испускание излучения каким-либо элементом было названо ими **радиоактивностью**.

Мария Склодовская-Кюри установила, что кроме урана радиоактивностью обладает также торий и его соединения. Далее она предположила, что в природных рудах, в которых уран обычно соседствует с торием, должен содержаться еще один, пока неизвестный элемент с более высокой активностью. Используя химические методы разделения, М. Кюри выделила из урановой руды два новых радиоактивных элемента: полоний и радий. Радиоактивность радия оказалась приблизительно в миллион раз выше, чем радиоактивность урана.

В 1899 г. сотрудником Кюри, Андре Дебьерном, был открыт еще один радиоактивный элемент – актиний.

М. Склодовская-Кюри предположила, что причиной радиоактивности является распад атомов. Ею были обнаружены два типа излучения, названные альфа (α)- и бета (β)-излучением. В 1900 г. Пьер Кюри открыл излучение третьего типа, получившее название гамма (γ)-излучения.

В последующие несколько лет исследования радиоактивности продолжили Эрнест Резерфорд и Фредерик Содди, установившие природу альфа-лучей, представляющих собой поток двузарядных ионов гелия.

Открытие радиоактивности, безусловно, относится к числу наиболее выдающихся открытий современной науки. Оно послужило значительной вехой в формировании представлений в области структуры и свойств материи.

1.3. Субатомные частицы

Первой из обнаруженных субатомных частиц был *электрон*. О существовании самой маленькой частицы с отрицательным зарядом – об "атомном электричестве" – упоминалось еще в середине XVIII века. В одном из своих трактатов Франклин утверждал, что "электрическая материя состоит из чрезвычайно тонких частиц". Примерно в то же время М. В. Ломоносов сделал подобное замечание, размышляя о природе теплоты.

Формально термин "электрон" был введен в 1891 году Джонстоном Стони для обозначения некоторого элементарного отрицательного электрического заряда. Однако конкретизация и уточнение содержания этого понятия стали возможными лишь после фундаментальных работ по исследованию природы катодных лучей Джозефа Джона Томсона, которого вполне заслуженно и считают первооткрывателем электрона. Таким образом, электрон получил свое название еще до того, как был открыт.

Томсону удалось измерить соотношение между массой и зарядом электрона. В 1909 году Роберт Эндрюс Малликен, проводя свои знаменитые эксперименты с капельками масла, определил заряд e электрона. В сочетании с найденным Томсоном отношением e/m это позволяло вычислить массу m электрона. Принятые в настоящее время значения этих величин составляют:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл,}$$

$$m_e = 9.10960 \cdot 10^{-28} \text{ г}$$

Второй по очередности открытия субатомных частиц был *протон*. В 1886 году Гольдштейн наблюдал положительно заряженные лучи, испускаемые перфорированным катодом. Он назвал их каналовыми лучами. В 1914 году, в процессе создания своей модели атома, о которой мы поговорим несколько позже, Эрнест Резерфорд предсказал существование протона и показал, что его

масса более чем в 1800 раз должна превышать массу электрона. На существование протона указывали результаты некоторых опытов по исследованию радиоактивности, и приблизительно к 1920 году были установлены его название и свойства:

$$p = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл,}$$
$$m_p = 1.673 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Резерфорд предсказал и существование нейтральной субатомной частицы – *нейтрона*. Экспериментально нейтрон был обнаружен Джеймсом Чедвиком существенно позже (в 1932 г.) при изучении результатов бомбардировки атомов бериллия альфа-частицами. Масса нейтрона составляет $1.675 \cdot 10^{-24}$ г.

В последние десятилетия термин "элементарная частица" обычно используют применительно к неделимым фрагментам атома. До работ Поля Адриена Мориса Дирака считалось, что существуют только три элементарные частицы – электрон, протон и нейтрон. Вскоре после того, как Дирак предсказал существование античастиц, другие физики выдвинули предположение о существовании новых элементарных частиц. Наиболее известен из них Хидэки Юкава, предположивший в 1935 году существование мезона. С тех пор было предсказано и экспериментально обнаружено несколько сотен элементарных частиц.

В настоящее время истинно фундаментальными (элементарными в полном смысле этого слова, т.е. первичными элементами материи) считают кварки и лептоны. *Кварки* были предсказаны Мюреем Гелл-Маном и независимо Джорджем Цвейгом в 1964 году. Слово "кварк" обязано своим происхождением рассказу Джеймса Джойса "Поминки Финнегана", где посетитель кабачка произносит таинственную фразу: "Три кварка для мистера Марка!", возможно, подразумевая под тремя кварками три капли.

Согласно *кварковой модели* строения материи, протоны и нейтроны построены из кварков, а электрон относится к *лептонам* – второму классу неделимых частиц. Кварки можно подразделить на шесть типов, все они имеют дробный заряд. Так, протон построен из кварков с зарядами $+\frac{2}{3}$, $+\frac{2}{3}$ и $-\frac{1}{3}$ (сум-

марный заряд +1), а нейтрон – из кварков с зарядами $-\frac{1}{3}$, $-\frac{1}{3}$ и $+\frac{2}{3}$ (суммарный заряд 0).

На сегодняшний день не существует прямых экспериментальных доказательств существования таких фундаментальных частиц как кварки и лептоны. Поэтому в последующем рассмотрении мы ограничимся тремя фундаментальными частицами: электроном, протоном и нейтроном.

1.4. Модели атома

Мы упомянули слово "модель". К модельным представлениям человеку свойственно прибегать в том случае, когда объект его изучения по тем или иным причинам трудно доступен. Безусловно, моделирование в процессе создания теории строения атома имело основополагающее значение на каждом его этапе.

Любая теория, любая теоретическая модель, пытающаяся раскрыть сущность некоторого объекта или явления, базируется на результатах опытов, экспериментальных данных. Более того, она "живет" до тех пор, пока не появятся новые практические результаты, объяснить которые данная теория уже не способна. Тогда она рушится, и на ее основе рождается новая. В период открытия электрона, протона и нейтрона были предложены модели строения атома, предлагавшие ту или иную интерпретацию экспериментальных данных по мере их накопления.

К 1902 г. было проведено достаточное количество экспериментов, однозначно указывающих на то, что в состав атома входят электроны. Электронейтральность атома в целом требовала наличия и положительно заряженной части атома.

Первая из моделей – *модель Томсона* – позволила объяснить наличие в атоме положительно и отрицательно заряженных компонентов. Согласно представлениям Джозефа Джона Томсона (1903 г.), нейтральный атом содержит некоторое число электронов, отрицательный заряд которых компенсируется неко-

ей субстанцией, которая "способна действовать так, как если бы она имела бы положительный электрический заряд". Другими словами, положительно заряженная часть атома распределена по всему объему атома, в нее "вкраплены" отрицательно заряженные электроны. Часто модель Томсона называют сливовым пудингом, иногда – булкой с изюмом и даже арбузом (видимо, в зависимости от кулинарных пристрастий авторов учебников, в которых об этой модели рассказывается). Но одно очевидно: идея Томсона была еще более чем неопределенной.

Более четкий характер она приобрела позднее, после опубликования работ его однофамильца Уильяма Томсона, получившего за научные заслуги титул лорда Кельвина. Согласно Кельвину, атом представлял собой совокупность центрального положительного заряда, равномерно "размазанного" по сфере, и электронов, которые располагаются по сферическим концентрическим поверхностям. Кельвин предположил возможность вращения электронных "сфер" вокруг их общего центра.

Воспользовавшись представлениями Кельвина, Дж. Дж. Томсон в 1904 году предложил свою модель атома: электроны располагаются в одной плоскости внутри сферы, имеющей положительный заряд. Если число электронов велико, то они располагаются в атоме по группам, или концентрически расположенным кольцам. Таким образом, гениальной догадкой Томсона было слоистая структура атома.

Следующим этапом в развитии теории строения атома стала ***ядерная модель Эрнеста Резерфорда***.

Прелюдией к известным ныне всем опытам Резерфорда послужила его работа (совместно с Хансом Гейгером и Фредериком Содди) по изучению альфа-частиц, в результате которой удалось точно измерить заряд этой частицы, подтвердив давнее предположение Резерфорда о том, что альфа-частицы являются двузарядными ионами гелия.

Продолжая изучение природы альфа-частиц, Резерфорд поручил своим сотрудникам – Хансу Гейгеру и Эрнсту Марсдену (последнему не было и два-

дцати лет – он был самым молодым в группе Резерфорда) проверить, как ведут себя эти частицы при прохождении через слой вещества, например, через тонкую металлическую фольгу. Исследователи собрали нехитрую по сегодняшним меркам установку (рис. 1.1), сфокусировав поток альфа-частиц с помощью стеклянной трубки на экран, покрытый слоем цинковой обманки

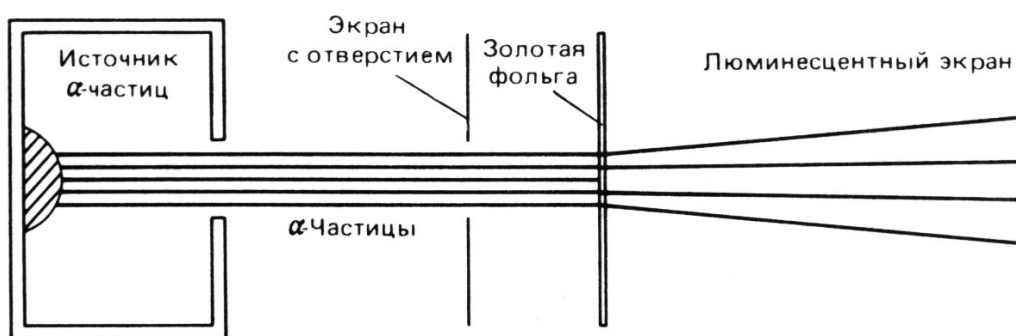


Рис. 1.1. Опытная установка Гейгера и Марсдена

– вещества, способного фосфоресцировать при ударе частиц о его поверхность. Едва уловимую вспышку, вызываемую каждой частицей на темном экране, можно было заметить только в полной темноте, поэтому пришлось работать ночами. Перед началом эксперимента требовалось около получаса пробыть в затемненной комнате, пока глаза не привыкнут к темноте. В процессе проведения экспериментов Гейгером был сконструирован счетчик альфа-частиц (впоследствии названный его именем), позволявший зарегистрировать даже одну единственную альфа-частицу.

Результаты экспериментов оказались удивительным. Было установлено, что альфа-частицы рассеиваются, а примерно одна из 8000 частиц отклоняется под углом от 90 до 180 градусов. Позднее Резерфорд писал об этих событиях так: “Это было самым невероятным событием за всю мою жизнь. Это было почти столь же невероятно, как если бы вы выстрелили 15-дюймовым снарядом в кусок папиросной бумаги, а снаряд возвратился к вам и нанес вам удар”.

Опровергая представления своего учителя Дж. Дж. Томсона, Резерфорд предположил, что положительный заряд в атоме локализован: атом состоит из очень плотного положительно заряженного ядра, занимающего в атоме крайне малый объем. Вокруг ядра движутся легкие отрицательно заряженные электроны. При этом суммарный отрицательный заряд электронов и положительный заряд ядра компенсируют друг друга, делая атом системой электронейтральной. Электроны движутся на относительно большом расстоянии от ядра – атом, подобно Галактике, состоит в основном из пустоты. Именно поэтому большая часть альфа-частиц пролетает сквозь вещество, практически не меняя первоначального направления. И только те частицы, которые проходят вблизи тяжелого положительно заряженного ядра, отталкиваясь, практически отбрасываются назад.

Несколько иллюстраций к фразе: "электроны движутся на относительно большом расстоянии от ядра". Размеры атома и атомного ядра соотносятся друг с другом примерно так, как 1 см и 1 км. Если представить себе атом размером с земной шар, то ядро будет иметь размеры среднего яблока. Или: ядро в атоме можно сопоставить с крошечной булавочной головкой, лежащей в центре огромной арены современного стадиона. А если вообразить себе атом размерами с установку для запуска космических кораблей (хотя бы на основании телерепортажей), то в этом масштабе ядро будет иметь размеры горошины.

Несопоставимые масштабы! И вместе с тем именно в этой крошечной горошине сосредоточена практически вся (более 99.9 %) масса атома. Следовательно, плотность ядерного вещества крайне велика. Расчеты дают величину порядка 10^{14} г/см³, при этом размеры ядра оцениваются величинами порядка 10^{12} – 10^{13} см при размерах всего атома порядка 10^{-8} см.

В Резерфордской модели был один явный изъян, существование которого было очевидным и самому автору. По законам классической физики при движении вокруг ядра электрон должен был бы интенсивно излучать электромагнитные волны, постепенно терять свою энергию и в конце концов упасть на ядро. Время существования атома оценивалось бы временным интервалом по-

рядка 10^{-6} с. Но атом является устойчивой системой, видимо движение электрона происходит по иным законам. Кроме того, модель Резерфорда была не способна объяснить происхождение линейчатых атомных спектров: электрон, движущийся по орбите, должен был бы давать излучение с непрерывным спектром.

Дефект ядерной модели Резерфорда довольно скоро был исправлен датским физиком Нильсом Хенриком Давидом Бором.

В 1900 году Макс Карл Эрнст Планк предположил, что поглощение либо испускание энергии может осуществляться только строго определенными – дискретными – порциями, названными им *квантами*. Величина этих порций энергии E предполагалась связанной с частотой ν излучения, переносящего энергию, коэффициентом пропорциональности h , получившим название постоянной Планка:

$$E = h\nu$$

Следовательно, энергия кванта тем больше, чем выше частота излучения. Величина постоянной Планка составляет $6.6256 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Столь малое значение постоянной Планка соответствует крайне малой величине энергии, "заключенной" в каждом кванте. Поэтому в больших количествах энергии ее дискретная природа практически не проявляется, поскольку небольшое изменение числа квантов оказывается пренебрежимо малым.

Ответа на вопрос о том, *почему* энергия квантуется, нет – так устроена природа!

Идея М. Планка пробыла в забвении несколько лет, так как экспериментальных подтверждений существования квантов не было, и многими физикам казалось, что кванты – всего лишь "ловкий фокус" автора для обоснования создаваемой им теории излучения. Только спустя пять лет Альберт Эйнштейн использовал гипотезу Планка о *квантовании энергии* для объяснения чисто экспериментального факта – явления фотоэлектрического эффекта. В 1905 году он постулировал, что любое излучение (в том числе и световое) состоит из дис-

кретных частиц – квантов излучения, называемых **фотонами**. Масса покоя фотона равна нулю, а скорость движения равна скорости света в вакууме.

Эйнштейн использовал это представление для того, чтобы объяснить, почему поверхность металлов, облучаемых светом, при определенных условиях излучает электроны (именно это явление получило название фотоэлектрического эффекта).

Бор применил квантовую теорию к модели атома Резерфорда, допустив при этом, что электроны в атоме подчиняются законам классической механики. Бор постулировал, что:

- каждый электрон в атоме может совершать устойчивое движение без излучения энергии,

- каждый электрон в атоме может переходить из одного состояния в другое, выделяя или поглощая при этом определенную порцию энергии.

Экспериментальной основой для теории Бора явились спектры атомов. Всякий спектр представляет собой развертку, разложение излучения на его компоненты. Видимый свет является образцом непрерывного излучения. В непрерывном излучении содержится излучение со всеми длинами волн в пределах некоторого диапазона. Примером такого непрерывного (сплошного) спектра является радуга. Атомы элементов поглощают или испускают излучение с фиксированными длинами волн, а не излучение с непрерывным (сплошным) спектром. Ответ на вопрос, почему это так, стал одним из величайших достижений Бора. Он установил соответствие между линиями атомного спектра и энергиями электронов в атоме.

Бор предположил, что энергия электрона в атоме принимает не любые, а лишь строго фиксированные значения. Эти значения энергии Бор назвал дискретными или **квантовыми уровнями**. Каждому такому значению энергии Бор приписал определенное число, которое он назвал **квантовым числом**. Электрон может перескакивать с одного уровня на другой, испуская или поглощая при этом определенное, фиксированное количество энергии – квантов энергии.

Электрон на своем низшем энергетическом уровне считается находящимся в *основном состоянии*. Электроны на более высоких энергетических уровнях считаются находящимися в *возбужденных состояниях*. Переход электрона на более высокий энергетический уровень называется возбуждением.

Согласно *модели Бора*, электроны в атомах вращаются вокруг ядра по круговым орбитам подобно планетам, совершающим свое движение вокруг Солнца, поэтому модель Резерфорда-Бора принято называть планетарной.

Планетарная модель вскоре получила и экспериментальное подтверждение: Бор вычислил энергию и радиус орбиты электрона водородного атома. Результаты показали хорошее соответствие с данными спектров.

Продолжая совершенствовать свою модель, Бор высказал предположение о распределении электронов по электронным слоям: два в первом, восемь во втором и т.д.

Предложенная Бором модель атома до сих пор используется в ряде случаев. Она применима для объяснений линий в спектре атомарного водорода. Ею можно пользоваться, объясняя расположение элементов в периодической системе. Некоторое дополнение (представления об эллиптических траекториях движения электрона) получила эта модель в работах Арнольда Зоммерфельда.

Однако модель Бора имеет несколько недостатков. Во-первых, она не позволяет объяснить некоторые особенности спектров элементов, более тяжелых, чем водород. Во-вторых, экспериментально не подтверждается, что электроны в атомах вращаются вокруг ядра по круговым орбитам со строго определенным угловым моментом. Безусловно, попытка сохранить аппарат классической механики применительно к движению электрона в атоме не могла быть плодотворной: электрон движется по иным законам, а следовательно для описания его движения нужна иная механика.

1.5. Атом и квантовая механика

В 1925–1926 гг. возник новый взгляд на природу субатомных явлений, классическое представление об орбитах электрона было отброшено. Началась эра волновой механики, составившей основу *квантово-механической теории атома*.

Решающий шаг в развитии этой теории произошел в 1925 году, когда Луи-Виктор-Пьер-Раймон де Бройль высказал предположение о том, что *все* виды материи обладают как корпускулярными, так и волновыми свойствами, и любой движущийся микро- или макрообъект может быть охарактеризован длиной волны и частотой, связанной с его движением. К тому времени было уже известно, что электромагнитное излучение способно проявлять и волновые, и корпускулярные свойства. В последнем случае электромагнитное излучение ведет себя как поток частиц – *фотонов*.

Распространяя указанные представления на электрон, Де Бройль предложил рассматривать его как стоячую волну, которая должна уместиться на круговой атомной орбите. Этим определяется требование к длине волны электрона – она должна уложиться на орбите целое число раз. Это число соответствует квантовому числу электрона.

В 1927 году наличие *волновых свойств* электрона экспериментально подтвердили опыты Клинтона Джозефа Дэвиссона (совместно с Л. Джермером), а также Джорджа Паджета Томсона. Они обнаружили, что пучок электронов, подобно пучку света, испытывает дифракцию, проходя через кристалл или через металлическую фольгу. Вместе с тем другие эксперименты свидетельствовали как в пользу волновых, так и в пользу *корпускулярных свойств* электрона (Таблица 1.1.).

Таким образом, в сущности электрона (впрочем, как и любого объекта) уживаются две противоположные тенденции: волновая и корпускулярная, он является и частицей, и волной одновременно. В зависимости от того, какие яв-

ления с участием электронов мы наблюдаем, мы обнаруживаем те или иные свойства, неразрывным образом сосуществующие в природе этих микрочастиц.

Таблица 1.1

Волновые и корпускулярные свойства электрона

Исследуемое явление	Волновая теория	Корпускулярная теория
Дифракция	Согласуется	Не согласуется
Отражение	Согласуется	Согласуется
Преломление	Согласуется	Согласуется
Интерференция	Согласуется	Не согласуется
Фотоэлектрический эффект	Не согласуется	Согласуется

Волновые свойства проявляют *любые* объекты окружающего нас мира. Однако соответствующая макрообъектам длина волны λ , которую можно рассчитать с помощью уравнения де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

где: h – постоянная Планка, mv – импульс частицы (произведение ее массы m на скорость v),

ничтожно мала.

Например, для винтовочной пули массой 25.0 г, движущейся со скоростью $9.00 \cdot 10^4$ см/с, длина волны составит:

$$\lambda = \frac{6.62 \cdot 10^{-27}}{25.0 \cdot 9.00 \cdot 10^4} = 2.94 \cdot 10^{-33} \text{ см.}$$

Такая величина несопоставимо мала в масштабах самого объекта. Поэтому при характеристике движения макрообъектов их волновыми свойствами вполне можно пренебречь.

Что же касается электрона, то ему соответствует вполне измеримая длина волны:

$$\lambda = \frac{6.62 \cdot 10^{-27}}{9.1 \cdot 10^{-28} \cdot 3.00 \cdot 10^8} = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Такая длина волны сопоставима с размерами самого атома, которые оцениваются величинами порядка 10^{-8} см. Это говорит о том, что характеристика движения электрона в атоме не может не учитывать наличия у него волновых свойств.

Принципиальные различия между микро- и макрообъектами накладывают свой отпечаток и на наблюдения за ними. Определение положения и скорости движения макрообъекта можно произвести визуально. В данном случае носителем информации является отраженный от объекта свет, который не оказывает никакого влияния на изучаемые характеристики. Если же мы попытаемся аналогичным образом вести наблюдения за электроном, то взаимодействие электрона с фотоном (массы и импульсы этих частиц вполне сопоставимы друг с другом) приведет к существенным искажениям характеристик электронного движения.

В 1927 г. Вернер Карл Гейзенберг пришел к мысли о том, что в природе должен существовать общий принцип, ограничивающий эксперименты по изучению отдельных событий микромира.

Согласно *принципу неопределенности Гейзенберга*, *положение и импульс электрона не поддаются одновременному определению с абсолютной точностью.*

Другими словами, чем точнее мы определяем положение микрообъекта, тем большую неопределенность мы получаем в значении его импульса или скорости. Напротив, чем точнее значение скорости движения микрообъекта, тем

неопределенное его положение в пространстве (координаты). Следует иметь в виду, что указанные неопределенности связаны вовсе не с несовершенством наших измерений. Принцип неопределенности ни коим образом не умаляет и достоинств квантовой механики. Причина – в природе микрообъекта, в особом характере его движения.

Квантовая теория не способна предсказать результат отдельного события в микромире, однако она с большой точностью дает средние значения для большого числа событий. Именно в этом и состоит основной смысл принципа неопределенности.

Несмотря на невозможность точного определения положения электрона, можно указать вероятность нахождения электрона в определенном положении в любой момент времени. **Вероятность** – это основа характеристики состояния и движения электрона в *квантово-механической модели*. При этом из обсуждения принципиально исключаются такие понятия, как траектории движения электронов, подобные орбитам планет.

Итак, рождение квантово-механической модели обусловлено тремя особенностями микромира и происходящих в нем процессов:

- *квантование энергии (энергия микрообъекта изменяется не непрерывно, а дискретно - порциями, квантами);*
- *корпускулярно-волновой дуализм микрообъектов (сочетание свойств в частицы и волны);*
- *необходимость вероятностного подхода к описанию процессов.*

Область пространства, в которой вероятность обнаружения электрона достаточно высока, называется **атомной орбиталью**.

Понятие "орбиталь" не следует отождествлять с понятием орбит в теории Бора (под орбитой в теории Бора понималась траектория движения электрона вокруг ядра). Если бы мы имели возможность особым образом "фотографировать" электрон, фиксируя его местоположение в каждый момент времени в виде точки в трехмерном пространстве, то наложение множества этих объемных "фотографий" дало бы нам некую совокупность таких точек. При этом плот-

ность расположения точек была бы максимальна в той области пространства около атомного ядра, где электрон "бывает чаще всего" и минимальна там, где вероятность его обнаружения крайне мала.

Электронные орбитали могут быть представлены трехмерными ограничивающими их поверхностями. Области пространства, ограниченные этими поверхностями, обычно выбирают так, чтобы вероятность обнаружения внутри них электрона составляла не менее 95%.

Поскольку электрон имеет отрицательный заряд, орбиталь можно рассматривать как некоторое распределение заряда, результат его делокализации в соответствующей части пространства. Такое распределение принято называть *электронным облаком*.

Для математического описания состояния электрона в квантовой механике используется так называемая *волновая функция* Ψ , являющаяся функцией координат и времени (x, y, z, t). Волновая функция используется для характеристики вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства с координатами x, y, z в момент времени t . Состояния, для которых эта вероятность со временем не меняется, называются *стационарными*. В этом случае функция Ψ является функцией только координат: $\Psi(x, y, z)$.

Реальный физический смысл волновая функция Ψ обретает только в виде квадрата абсолютного значения $|\Psi|^2$, который пропорционален вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства в данный момент времени. Именно вероятностная интерпретация волновой функции является наиболее строгой. Впервые такая трактовка Ψ была предложена Максом Борном в 1926 году.

Поскольку физический смысл волновой функции связан с вероятностью обнаружения электрона, то волновая функция должна быть:

- однозначной (на вопрос о вероятности пребывания электрона в данной области пространства должен быть только один определенный ответ),

- конечной (вероятность не может принимать бесконечные значения),
- непрерывной (вероятность обнаружения электрона должна быть доступной для оценки в любой точке пространства),
- нормированной, т.е. суммирование ее значений по всему пространству должно дать единицу: ведь где-нибудь в пространстве электрон, безусловно, существует!

Принцип неопределенности, представления о корпускулярно-волновом дуализме электрона и введенное Бором понятие о квантовых уровнях электрона были использованы австрийским физиком Эрвином Шредингером, который в 1926 году дал математическое описание электрона в атоме, рассматривая его как своего рода стоячую волну.

Шредингеру удалось приспособить общее уравнение, описывающее волновое движение, к условиям, которые существуют для электрона в атоме водорода. При этом предполагается, что в такой одноэлектронной системе электрон находится в центрально-симметричном электростатическом поле ядра. В этом уравнении^{*)} учитывается корпускулярный характер электрона, его потенциальная энергия, заряд и масса:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_n) \Psi = 0,$$

где E , E_n – полная и потенциальная энергия электрона, соответственно; m – масса электрона; ∇ – оператор (т.е. математический символ, указывающий, какие именно математические операции – в данном случае суммирование вторых производных по координатам – следует совершить над стоящей под его знаком функцией).

Из **уравнения Шредингера** следует основополагающий вывод: поскольку значения волновой функции ограничены требованиями однозначности, конечности, непрерывности и нормированности, то и энергия электрона может принимать не любые, а лишь строго определенные значения.

^{*)} Приведено уравнение Шредингера для стационарного состояния.

Великий триумф квантовой механики: принцип квантования энергии обоснован самым естественным образом!

Точные решения уравнения Шредингера получены всего лишь для нескольких случаев, но приближенные решения удалось получить даже для сложных многоэлектронных атомов.

Для решения уравнения Шредингера применяется метод разделения переменных, используемый обычно при решении дифференциальных уравнений. Исходное уравнение преобразуют таким образом, чтобы в одной из его частей оставалась всего одна переменная, после чего обе части уравнения полагают равными некоторой постоянной величине. Этот процесс повторяют до тех пор, пока не получится ряд уравнений, каждое из которых содержит всего по одной переменной.

Таким образом, приходится ввести всего три постоянные, называемые **квантовыми числами** и обозначаемыми n , ℓ , m_ℓ . Каждое из этих квантовых чисел может принимать множество различных значений и каждой разрешенной (особыми правилами) комбинации этих значений соответствует одно из решений волнового уравнения Шредингера – Ψ -функция данного электрона, описывающая атомную орбиталь.

В 1925 г. Гаудсмит и Уленбек для объяснения спектральных дублетов предположили наличие у электрона собственного момента импульса и собственного магнитного момента в дополнение к моментам, обусловленным его орбитальным движением. Собственный момент импульса электрона называют **спином** (от английского "spin" – волчок, вертушка).

С классической точки зрения можно представить электрон в виде заряженного вращающегося шарика, механическое вращение которого порождает момент импульса, а вращающийся заряд эквивалентен некоторому круговому току и, следовательно, характеризуется определенным магнитным моментом. Такая классическая интерпретация теряет смысл в рамках квантовой теории (где речь идет только о собственном моменте импульса и собственном магнитном моменте электрона, являющимися такими же внутренними свойствами

электрона как заряд и масса), однако часто используется в упрощенных рассуждениях на эту тему. На самом деле наглядно представить себе явление спина электрона просто невозможно.

Волновое уравнение Э. Шредингера, принцип неопределенности В. Гейзенберга, понятие спина электрона ознаменовали собой важный этап развития квантово-механической теории, достоверность которой проявилась прежде всего в объяснении спектров атома водорода и других одноэлектронных систем. Однако описание характеристик многоэлектронных атомов все еще представляли значительные затруднения. Прежде всего это касалось систематизации свойств химических элементов и их положения в периодической системе Д. И. Менделеева.

На данном этапе развития квантово-механической теории удалось лишь постулировать, что электроны в атоме располагаются слоями или оболочками, причем каждая из них застраивается полностью у элемента, завершающего период таблицы Д. И. Менделеева (благородного газа). При этом каждый из шести периодов заканчивается элементами с порядковыми номерами 2, 10, 18, 36, 54 и 86, соответственно.

Разгадка оболочечной структуры атома была дана в 1925 г. Вольфгангом Эрнстом Фридрихом Паули, который предположил, что в каждой оболочке не может находиться сколь угодно большое количество электронов, а ограничение этого количества имеет фундаментальную причину.

Согласно одному из основополагающих принципов квантовой механики - ***принципу Паули***

в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Принцип Паули позволил объяснить структуру электронных оболочек атомов (см. "Электронные формулы атомов", с. 32).

Дальнейшее развитие квантово-механической теории связано с созданием квантовой электродинамики, базирующейся на релятивистской квантовой теории П. Дирака и учитывающей квантовую природу электромагнитного поля.

Квантовая электродинамика отличается очень высокой точностью прогнозов относительно свойств микрообъектов. Так, вычисленное на ее основе значение собственного магнитного момента электрона совпадает с экспериментально найденной величиной с точностью до 10^{-6} .

1.6. Квантовые числа

Классическая механика, позволяющая охарактеризовать движение любого макрообъекта, оказывается принципиально неприменимой к описанию движения микрообъектов, в том числе электрона.

Квантово-механическое состояние электрона в атоме может быть охарактеризовано набором четырех **квантовых чисел**, которые определяют энергию (n), момент импульса (ℓ), проекцию момента импульса на заданное направление (m_ℓ) и проекцию спина на направление момента импульса (m_s).

Рассмотрим более подробно каждое из квантовых чисел, представляющих собой по сути ключ к шифру, с помощью которого удастся зашифровать квантовые состояния электрона.

Главное квантовое число (n) принимает значения в ряду целых чисел от 1 до бесконечности: 1, 2, 3, 4, 5,... и характеризует **энергетический уровень** электрона.

При $n = 1$ электрон находится в самом низком по энергии разрешенном состоянии. По мере возрастания n энергия электрона повышается. Условно принято нумеровать энергетические уровни с помощью значений главного квантового число (рис. 1.2.).

Электронам с одним и тем же главным квантовым числом n принято давать буквенные обозначения: электроны с $n = 1$ называют К-электронами, с $n = 2$ – L-электронами, с $n = 3$ – M-электронами и далее: N, O, P, Q. Этими же буквами обозначают оболочки в электронной структуре атома.

Главное квантовое число несет информацию и о размерах электронной орбитали: чем больше значение n , тем больше орбитальный радиус.

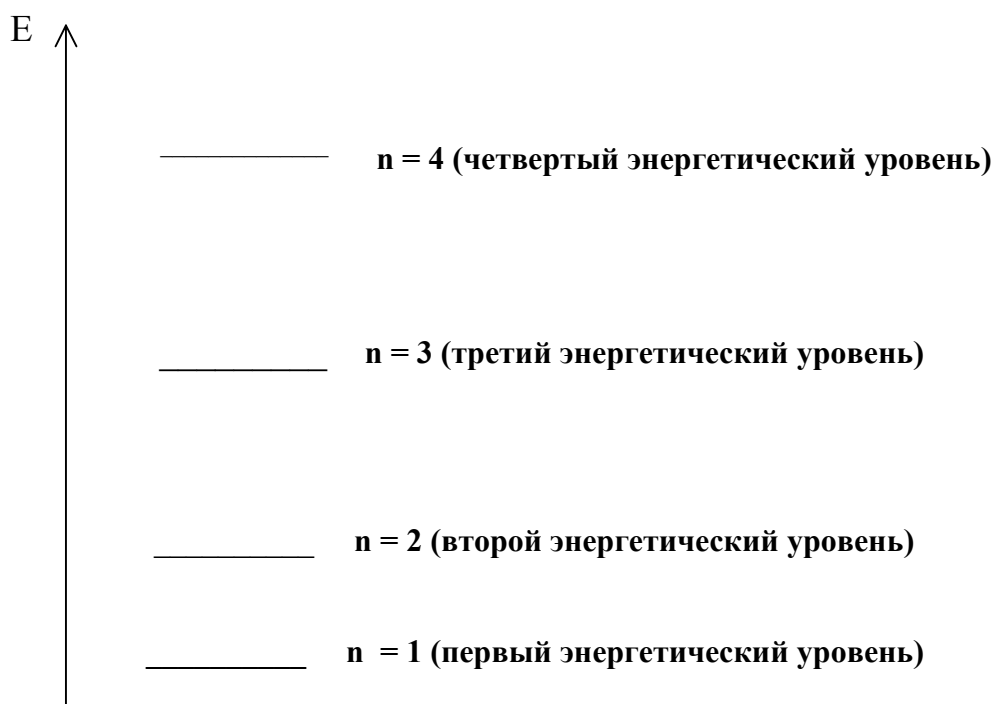


Рис. 1.2. Энергетические уровни

Орбитальное квантовое число (ℓ) определяет геометрическую форму электронной орбитали и принимает целочисленные значения в ряду: 0, 1, 2, 3, ..., $n-1$ (где n – главное квантовое число). Каждому значению орбитального числа ℓ приписывают орбиталь определенной формы (рис. 1.3.) и обозначают ее латинскими буквами s ($\ell=0$), p ($\ell=1$), d ($\ell=2$), f ($\ell=3$)... (первые буквы от названий спектральных линий в спектре атома водорода: **s**harp, **p**rincipal, **d**iffuse, **f**undamental).

Изучение спектральных характеристик атомов выявило эффект расщепления спектральных линий, что потребовало введения наряду с понятием энергетических уровней соответствующего понятия *энергетических подуровней*. Значения орбитального квантового числа ℓ характеризуют энергетические подуровни электрона в пределах каждого энергетического уровня для многоэлектронного атома. Подуровни обозначаются теми же буквами: s , p , d и f .

Так, на первом энергетическом уровне ($n = 1$) имеется всего один подуровень s ($\ell = 0$), на втором ($n = 2$) – два подуровня: s ($\ell = 0$) и p ($\ell = 1$) и т.д. (рис. 1.4).

-

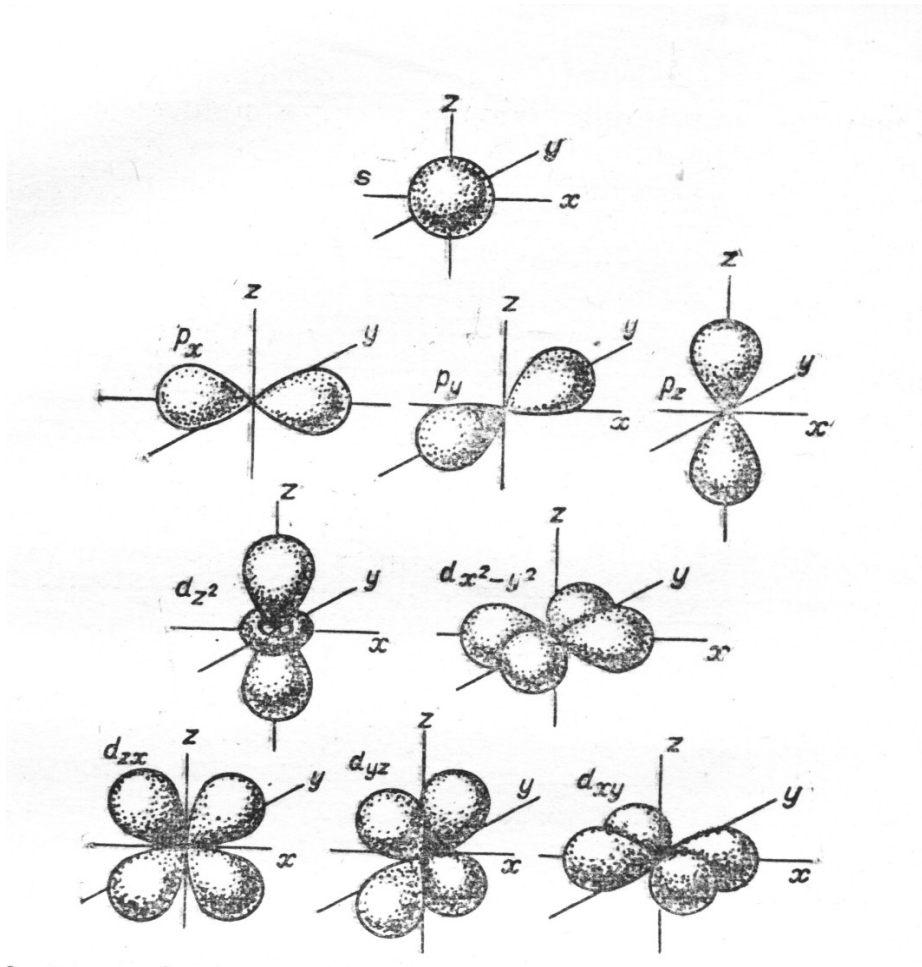


Рис. 1.3. Формы орбиталей

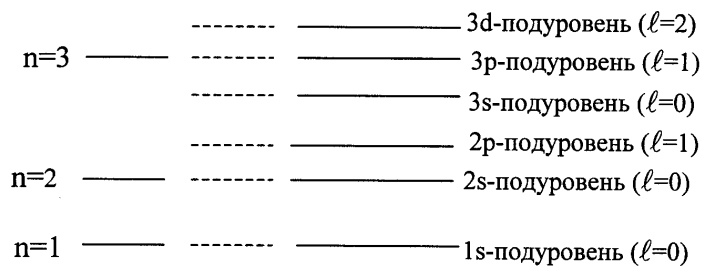


Рис. 1.4. Энергетические подуровни

Третье квантовое число называется **магнитным квантовым числом** (m_ℓ) и принимает целочисленные значения в диапазоне от $-\ell$ до $+\ell$ включительно: $-\ell, \dots, -1, 0, +1, \dots, +\ell$.

Все орбитали, относящиеся к одному и тому же подуровню, в изолированном атоме при обычных условиях обладают одинаковой энергией. Орбитали, имеющие одинаковую энергию, называются *вырожденными*. В условиях, когда атом взаимодействует с другими атомами или с электрическим полем, пространственное расположение и энергия орбиталей могут изменяться.

Значения m_ℓ характеризуют разрешенные ориентации электронного облака в магнитном поле, под действием которого вырождение орбиталей снимается, и орбитальные энергии становятся квантовыми (дискретными). Число таких разрешенных ориентаций связано с геометрической формой орбиталей. Количество значений этого квантового числа позволяет определить число орбиталей на данном энергетическом подуровне.

Так, на s-подуровне ($\ell=0$) – всего одна орбиталь (рис. 1.3.), характеризующаяся единственным значением магнитного квантового числа: $m_\ell = 0$.

На p-подуровне ($\ell=1$) – три орбитали (для $\ell=1$ m_ℓ принимает три значения -1, 0 и +1), каждая из которых ориентирована: по оси x (орбиталь p_x), по оси y (орбиталь p_y) и по оси z (орбиталь p_z) декартовой системы координат (рис. 1.3.). Оси трех соответствующих гантелеобразных орбиталей направлены под углом 90° друг к другу.

При $\ell=2$ (d-подуровень) число m_ℓ имеет пять разрешенных значений: -2, -1, 0, +1, +2 (рис. 1.3.). Пять d-орбиталей также обозначаются с помощью индексов, связанных с координатами x, y, z: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 и $d_{x^2-y^2}$.

Буквой f обозначают подуровень с $\ell = 3$ (f-подуровень), для которого магнитное квантовое число принимает семь значений: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3. Этот подуровень является совокупностью семи орбиталей.

Спиновое квантовое число (m_s) – единственное квантовое число, не связанное с решениями уравнения Шредингера. При каждом заданном значении m_ℓ спиновое квантовое число принимает всего два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Спиновое квантовое число s характеризует величину спинового углового момента электрона. Магнитное спиновое квантовое число определяет направление спинового углового момента электрона.

Итак, каждое из четырех квантовых чисел "отвечает" за определенный аспект характеристики электронного состояния. Набор всех четырех квантовых чисел позволяет полностью охарактеризовать состояние электрона в атоме с позиций квантово-механической модели.

1.7. Квантовые ячейки

Существует очень простая и наглядная система обозначений, в которой принято символически изображать каждую орбиталь клеткой (так называемой *квантовой ячейкой*) (рис. 1.5.), а значения спинового квантового числа отождествлять с направлением стрелки: \uparrow ($m_s = +\frac{1}{2}$), \downarrow ($m_s = -\frac{1}{2}$).

Согласно *правилу Хунда* (принципу максимальной мультиплетности) абсолютное значение суммарного спинового числа электронов данного энергетического подуровня должно быть максимальным.

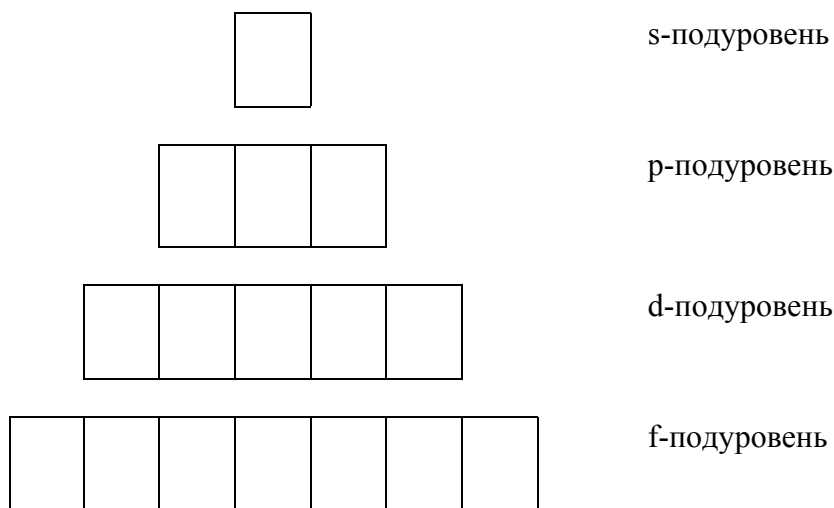


Рис. 1.5. Квантовые ячейки

Другими словами, в *основном состоянии атома* (такое состояние отвечает его минимальной энергии) максимальное число квантовых ячеек должно быть занято электронами, поэтому при построении схемы распределения электронов по квантовым ячейкам следует сначала помещать по одному электрону в каждую из них (спины всех электронов данного подуровня должны быть па-

раллельными), и только после того, как одиночные электроны заполнят все ячейки, в них помещается второй электрон с антипараллельным спином.

Например, единственно верным вариантом распределения четырех электронов на d-энергетический подуровень является следующий:



т.к. именно в этом случае суммарное спиновое число достигает максимального значения: $+1/2+1/2+1/2+1/2 = +4/2$.

Электроны с одинаковыми значениями квантового числа m_s (т.е. электроны с параллельными спинами) называют **неспаренными**. Именно эти электроны играют решающую роль в процессе образования химической связи между атомами, определяя их валентные состояния.

Если же число электронов превышает количество квантовых ячеек, то нахождение электронов в одной и той же квантовой ячейке возможно лишь в том случае, если значения спиновых квантовых чисел этих электронов противоположны (такие электроны с антипараллельными спинами называют **спаренными**). Например, семь электронов заполняют ячейки d-состояния следующим образом:



При получении атомом дополнительной энергии он переходит из основного в **возбужденное состояние**. При этом электроны из полностью заполненных орбиталей переходят на вакантные орбитали того же энергетического подуровня. Число неспаренных электронов при этом увеличивается, и валентные возможности атома изменяются.

Из принципа Паули следует, что в одной и той же квантовой ячейке (квантовые числа n , ℓ , m_ℓ для таких электронов уже совпадают) могут находиться максимум два электрона с противоположными значениями спинового

квантового числа m_s . Это позволяет установить предельную емкость каждого энергетического подуровня (рис. 1.6.).

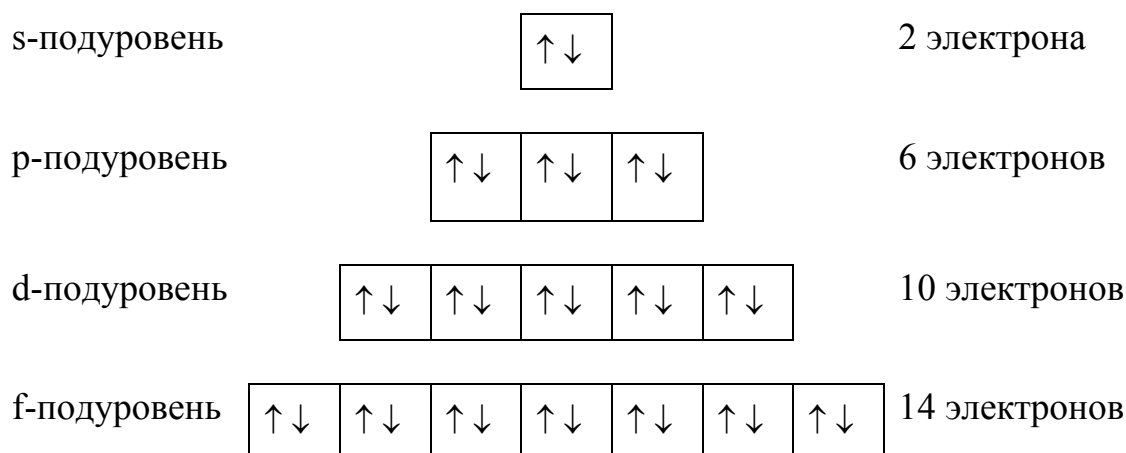


Рис. 1.6. Максимальная емкость энергетических подуровней

Итак, каждый энергетический подуровень имеет ограничения по количеству электронов, которые его заполняют.

1.8. Электронные формулы атомов

Представить электронное строение многоэлектронного атома – это значит в условной форме дать распределение электронов этого атома по энергетическим уровням и подуровням, т.е. составить так называемую **электронную формулу атома**. Электронная формула – это своего рода шифр, основу которого составляют квантовые числа. Электронная формула атома строится из блоков вида:

$$n\ell^x,$$

где: n – главное квантовое число (номер энергетического уровня, его значение указывается цифрой 1,2,3, 4,5,...), ℓ – орбитальное квантовое число (его значение обозначается соответствующей латинской буквой s, p, d, f), x – число электронов, находящихся в данном квантовом состоянии.

Например, запись $4d^7$ означает, что семь электронов занимают четвертый энергетический уровень, d-подуровень, т.е. для этих семи электронов $n=4$ и $\ell=2$.

Электронная формула атома составляется для его основного состояния, т.е. для состояния, которому отвечает минимальная энергия. При составлении электронных формул следует производить заполнение энергетических подуровней в порядке роста их энергии, низшие по энергии подуровни всегда заполняются первыми (принцип наименьшей энергии).

Энергия подуровней растет в соответствии с ростом суммарного значения квантовых чисел $n + \ell$, а в случае их равенства первым заполняется подуровень с меньшим значением n .

Порядок заполнения легко вывести из диаграммы, представленной на рис. 1.7.

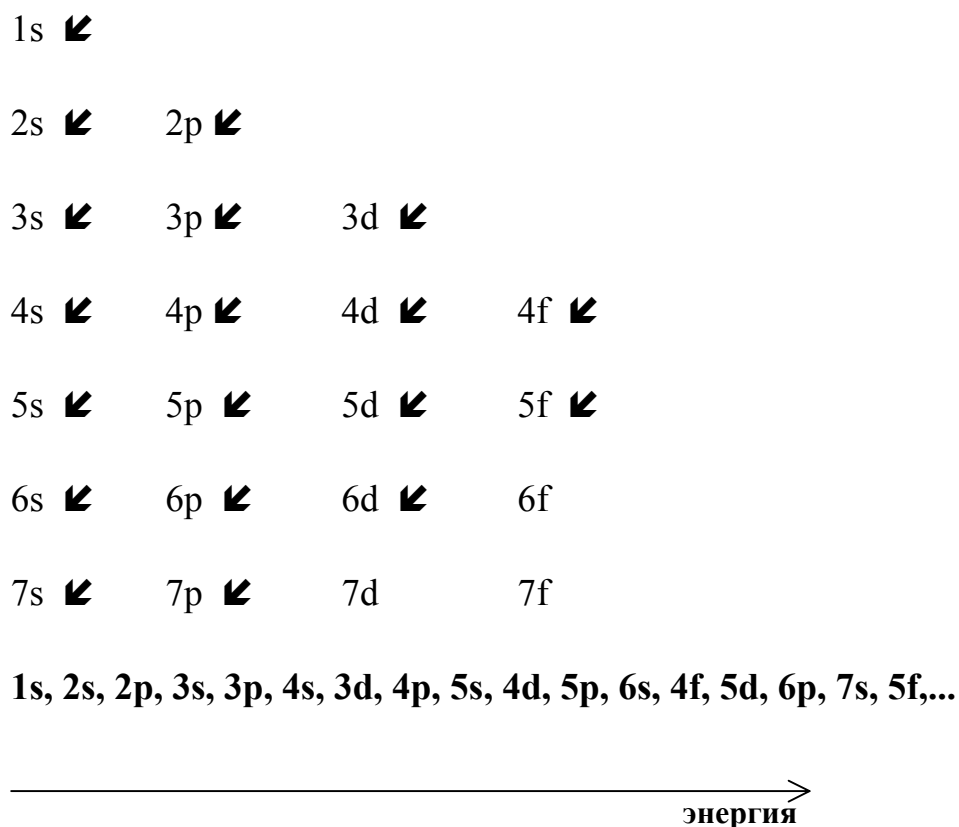
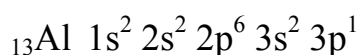


Рис. 1.7. Диаграмма энергетических подуровней

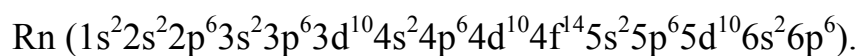
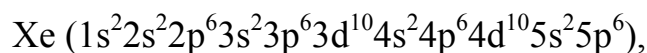
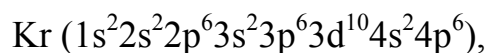
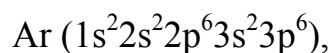
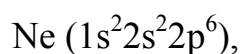
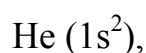
В этой диаграмме в столбик выписаны энергетические подуровни каждого из семи уровней. При движении справа налево по диагонали данной диаграммы Вы получаете порядок, в котором следует заполнять энергетические подуровни электронами при составлении электронных формул атомов.

Учитывая рассмотренные выше закономерности, электронные формулы атомов алюминия (порядковый номер элемента 13, атом содержит 13 электронов) и скандия (порядковый номер элемента 21, атом содержит 21 электрон) можно представить в виде:



если чисто формально скомпоновать подуровни третьего энергетического уровня вместе.

Электронные формулы многоэлектронных атомов можно представить в более краткой форме, если учесть, что полностью застроенные оболочки характеризуют электронное состояние благородных газов – элементов, завершающих каждый период периодической системы Д. И. Менделеева:



Поэтому в электронных формулах можно указать символ соответствующего благородного газа в квадратных скобках, а далее привести рас-

пределение тех электронов атома, число которых превышает число электронов в атоме этого благородного газа. Для рассмотренных выше полных электронных формул алюминия и скандия такая модификация дает следующий результат:

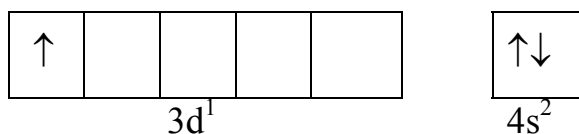
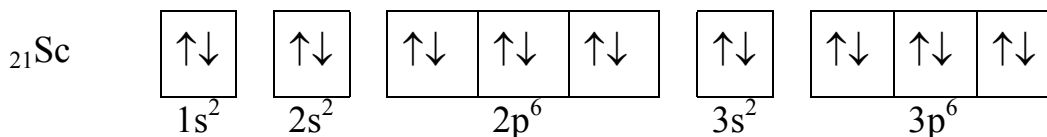
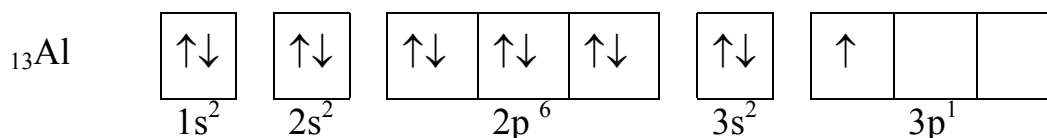


Электроны внешнего (последнего) энергетического уровня и, как правило, предвнешнего (предпоследнего) уровня d-подуровня, если он застроен не полностью, называют **валентными электронами**.

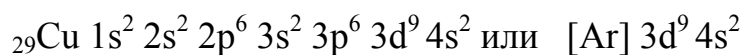
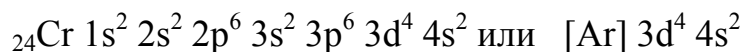
Так, валентными электронами Al считаются $3s^2 3p^1$, а Sc - $3d^1 4s^2$.

Наряду с электронными формулами атомов используют и так называемые **электронно-графические формулы**, основанные на рассмотренных выше представлениях о квантовых ячейках. В этом случае каждый энергетический подуровень представляется набором соответствующих квантовых ячеек, которые заполняют электронами согласно требованиям принципа Паули и правила Хунда.

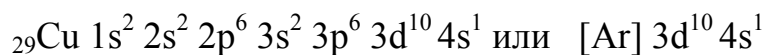
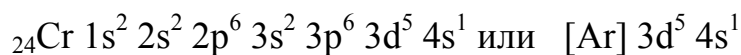
Например, электронно-графические формулы атомов алюминия и скандия выглядят так:



В ряде случаев наряду с энергетическими требованиями на электронное строение атомов в основном состоянии оказывает влияние симметрия электронного распределения. Например, согласно указанным выше правилам, электронные формулы атомов хрома и меди в основном состоянии должны быть такими:



Однако энергетически более выгодной является конфигурация с наиболее симметричным распределением электронов d^5 и d^{10} , (наполовину и полностью застроенный d -подуровень, соответственно); происходит явление, называемое *электронным перескоком*: один из $4s$ -электронов переходит на $3d$ -подуровень:



1.9. Ядро атома

1.9.1. Введение

История развития теории атомного строения неразрывно связана с изучением двух компонентов атома: ядра и электронов. Однако объектом тщательного изучения атомное ядро стало лишь в 30-е годы XX столетия. Во всех предшествующих исследованиях ядро рассматривалось лишь как инертная сердцевина атома, активного во всевозможных оптических и химических явлениях исключительно за счет своих электронов.

Казалось бы, атомное ядро – объект интересов ядерной физики, в ходе химических реакций оно не претерпевает никаких изменений. Действительно, только электронная структура атома предопределяет его химическое поведение, реакционную способность вещества, в состав которого он входит.

Однако интерес химиков к атомному ядру не случаен. В наибольшей степени это связано с эффективным применением радиоактивных изотопов ("меченых атомов") для изучения тонких механизмов сложнейших химических превращений. Например, именно этим методом был установлен механизм фотосинтеза. Применение радиоактивных изотопов в качестве индикаторов в биохимических исследованиях внесло неоценимый вклад в развитие этой науки. Ядерная химия играет существенную роль в качественном и количественном анализе различных веществ и смесей, в установлении структуры сложных органических молекул. В качестве примера здесь можно привести такой наиболее успешно применяемый в современной химии метод исследования как метод ядерного магнитного резонанса – ЯМР. Большой интерес вызывают и химические реакции, инициируемые радиоактивным излучением (их изучает радиационная химия).

1.9.2. Характеристики атомного ядра

Атомное ядро (*нуклид*) построено из *нуклонов* – ядерных частиц – протонов и нейтронов. Авторство протонно-нейтронной теории ядра (1932 г.) разделяют В. Гейзенберг и русский ученый Д. Д. Иваненко.

Важнейшими характеристиками атомного ядра являются его *заряд* (Z) и *массовое число* (A).

В 1913 г. молодой сотрудник Э. Резерфорда Генри Гвин Джеффрис Мозли установил соответствие между частотой спектральных линий характеристического рентгеновского излучения и порядковым номером излучающего химического элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Тем самым, высказанное ранее А. Ван-ден-Брукком предположение о равенстве между порядковым номером элемента и зарядом ядра его атома получило экспериментально обоснованное доказательство.

Заряд ядра (Z) определяется числом протонов, т.к. нейтроны не несут электрического заряда, и, следовательно, никакого вклада в эту характеристику

атомного ядра не вносят. Понятно, что в свою очередь число протонов равно порядковому номеру элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Z называют также **атомным номером** элемента. Поскольку атом – система электронейтральная, то атомный номер элемента показывает не только число протонов в ядре его атома, но и количество электронов, окружающих ядро.

Массовое число (A) – это суммарное число протонов (Z) и нейтронов (N). Число нейтронов (N) для данного нуклида легко вычислить по разности между массовым числом (A) и числом протонов (Z):

$$N = A - Z.$$

Массовое число нуклида принято указывать в виде верхнего индекса, а атомный номер – в виде нижнего индекса слева от символа соответствующего элемента. Например, нуклид меди (атомный номер элемента 29) с массовым числом 63 обозначается символом:



Другой нуклид меди с массовым числом 65 можно обозначить следующим образом:



Поскольку атомный номер для данного химического элемента может иметь только одно единственное значение, то использование символа элемента фактически предопределяет значение его атомного номера. По этой причине его можно не приводить и использовать сокращенные обозначения нуклидов:



1.9.3. Изотопы

Атомы одного и того же элемента (следовательно, имеющие одинаковое число протонов в ядре), различающиеся числом нейтронов в ядре, называют **изотопами**. Следовательно, изотопы имеют один и тот же атомный номер, но различаются массовым числом. Например, для трех изотопов углерода:

12

${}^6_6\text{C}$ (6 протонов, 6 нейтронов)

13

${}^7_6\text{C}$ (6 протонов, 7 нейтронов)

14

${}^8_6\text{C}$ (6 протонов, 8 нейтронов)

Изотопы были открыты Дж. Дж. Томсоном в 1912 г. при изучении явления отклонения пучка ионов неона в электрическом и магнитном полях. Было установлено, что атомы неона существуют в трех "разновидностях", различающихся атомной массой. Последующие исследования показали, что химические свойства неона не зависят от этих различий, а, следовательно, они обусловлены разным составом ядра. Разновидности атомов одного и того же элемента, различающиеся массой атомов были названы "изотопами" ("изос" – одинаковый, "топос" – место), т.к. они занимают одно и то же место в периодической системе Д. И. Менделеева. После открытия нейтрона Дж. Чедвиком и предположения Д. Д. Иваненко о том, что атомное ядро построено из протонов и нейтронов, стало очевидным, что изотопы различаются числом нейтронов в ядре.

Все без исключения химические элементы имеют изотопы. Ныне известно 280 стабильных и 46 радиоактивных изотопов, существующих в природе. Около 1500 изотопов получено искусственным путем. Среди них более 150 изотопов трансурановых элементов.

Содержание каждого изотопа в изотопной смеси называется **изотопным содержанием**. Изотопное содержание указывают в процентах. Суммарное изо-

топное содержание, естественно, должно составлять 100%. Например, кремний обнаруживается в природных соединениях с таким естественным изотопным содержанием: 92.28% ^{28}Si , 4.67% ^{29}Si , 3.05% ^{30}Si .

Относительная атомная масса A_r химического элемента (именно она приведена наряду с символом элемента и его порядковым номером в каждой клетке периодической системы Д. И. Менделеева) представляет собой среднее значение относительных изотопных масс с учетом изотопного содержания. Относительная атомная масса фактически показывает, во сколько раз масса данного атома больше, чем масса 1/12 изотопа углерода. Как любая относительная величина, A_r является величиной безразмерной.

За единицу измерения атомной массы (**атомная единица массы – а.е.м.**) в настоящее время принята 1/12 часть массы нуклида ^{12}C . Этому нуклиду приписывают массу 12.0000 а.е.м. Истинное значение атомной единицы массы составляет $1.661 \cdot 10^{-27}$ кг.

Массы трех фундаментальных частиц, выраженные в а.е.м., имеют следующие значения:

масса протона – 1.007277 а.е.м.,
масса нейтрона – 1.008665 а.е.м.,
масса электрона – 0.000548 а.е.м.

Можно считать, что массы протона и нейтрона приблизительно равны единице. Поэтому масса ядра с массовым числом A приблизительно равна A а.е.м.

1.9.4. Дефект массы

Если рассчитать массу какого-либо изотопа (**изотопную массу**), суммируя массы соответствующего числа протонов, нейтронов и электронов, результат не даст точного соответствия с экспериментом. Расхождение между вычис-

ленным и экспериментально найденным значениями изотопных масс называют *дефектом массы*.

Так, например, изотопная масса одного из изотопов хлора ^{35}Cl , полученная сложением масс семнадцати протонов, восемнадцати нейтронов и семнадцати электронов равна:

$$17 \cdot 1.007277 + 18 \cdot 1.008665 + 17 \cdot 0.000548 = 35.289005 \text{ а.е.м.}$$

Однако точные экспериментальные определения этой величины дают результат 34.96885 а.е.м. Дефект массы составляет 0.32016 а.е.м.

Объяснения явлению дефекта массы можно дать с помощью представлений, сформулированных Альбертом Эйнштейном в теории относительности. Дефект массы соответствует той энергии, которая необходима для преодоления сил отталкивания между протонами.

Иными словами, дефект массы есть мера энергии связи ядерных частиц. Если бы удалось разделить ядро на составляющие его нуклоны, то масса системы возросла бы на величину дефекта массы. *Энергия связи* показывает разность между энергией нуклонов в ядре и их энергией в свободном состоянии, т.е. энергия связи – это энергия, которую нужно затратить для разделения ядра на составляющие его нуклоны.

Энергию связи можно вычислить по формуле А. Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где: m – масса в кг, c – скорость света – $2.9979 \cdot 10^8$ м/с, E – энергия в Дж.

Например, энергия связи для одного моль (4 г) нуклида ^4He (молярный дефект массы составляет $3.0378 \cdot 10^{-5}$ кг) равна:

$$\Delta E = (3.0378 \cdot 10^{-5} \text{ кг/моль}) \cdot (2.9979 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 2.730 \cdot 10^{12} \text{ Дж/моль}$$

Такая энергия превышает энергию обычной ковалентной связи более, чем в 10 миллионов раз. Для получения подобной энергией за счет химической реакции нужно было бы использовать десятки тонн вещества.

Поскольку энергия связи крайне велика, принято выражать ее в мегаэлектронвольтах ($1 \text{ МэВ} = 9.6 \cdot 10^{10} \text{ Дж/моль}$) на один нуклон. Так, энергия связи на один нуклон в ядре ${}^4\text{He}$ составляет примерно 7 МэВ , в ядре ${}^{35}\text{Cl}$ – 8.5 МэВ .

1.9.5. Ядерные силы

Ядро атома – особый объект для изучения. Даже при поверхностном его рассмотрении возникает множество недоумений. Почему протоны, входящие в состав ядра не отталкиваются согласно элементарным законам электростатики? Простейший расчет с помощью закона Кулона показывает, что на ядерных расстояниях два протона должны отталкиваться с силой около 6000 Н , а они притягиваются друг к другу с силой, в 40 раз превосходящей эту величину. Причем эта сила одинаково действует как между двумя протонами, так и между двумя нейтронами, а также между протоном и нейтроном, т.е. совершенно не зависит от заряда частиц.

Очевидно, ядерные силы представляют собой совершенно иной класс сил, сводить их к электростатическим взаимодействиям нельзя. Энергия, сопровождающая ядерные реакции, в миллионы раз превышает энергию, характеризующую химические превращения.

Применение принципов квантовой механики к описанию движения электронов дает в настоящее время весьма удовлетворительные результаты. Можно ли использовать эту теорию для моделирования процессов, происходящих в ядре атома? Важнейшей особенностью ядерных сил является чрезвычайно малый радиус их действия. Действительно, движение электрона происходит в области пространства, оцениваемой величинами порядка 10^{-8} см , а все внутриядерные явления происходят на расстояниях порядка 10^{-12} см и меньше. Эти величины чуть больше собственных размеров нуклонов. Соотношение масштабов, характеризующих движение электрона с одной стороны и внутриядерных явлений с другой по порядку величин можно сопоставить с тем же соотношением

для макромира, подчиняющегося законам классической механики, и микромира, живущего по законам квантовой механики.

При столь малых размерах ядра в нем сосредоточена практически вся масса атома. Зная приблизительный объем ядра и массу атома, можно оценить плотность ядерного вещества: она превосходит среднюю плотность обычной материи в $2 \cdot 10^{17}$ раз и составляет величину порядка $10^{13} - 10^{14}$ г/см³. Попытка реально осознать подобные величины приводит к такой иллюстрации: при подобной плотности вещества в объеме спичечной головки (примерно 5 мм³) должна содержаться масса, равная массе 1 миллиона тонн воды. Если бы такая спичечная головка упала на поверхность Земли, она пробила бы все горные породы и проникла бы в центр планеты.

1.9.6. Ядерные превращения

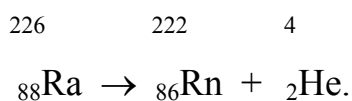
Превращения атомных ядер, обусловленные их взаимодействиями с элементарными частицами или друг с другом, называются *ядерными реакциями*.

Самопроизвольный распад ядер – *естественная радиоактивность* – сопровождается излучением трех видов.

Альфа-излучение представляет собой поток ядер атомов гелия с зарядом +2 и массовым числом 4 (⁴He). Положительный заряд этих частиц объясняет факт отклонения альфа-лучей в электрическом поле в сторону отрицательно заряженной пластины, а сравнительно большой размер атомов гелия обосновывает значительно меньшую по сравнению с двумя другими видами излучений проникающую способность.

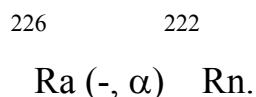
Очевидно, при испускании такой частицы ядро теряет два протона и два нейтрона. Потеря двух протонов уменьшает атомный номер на две единицы, следовательно, результатом является образование нового химического элемента.

Например, нуклид радия-226 при потере альфа-частицы превращается в нуклид радона-222, что может быть представлено в виде *уравнения ядерной реакции*:



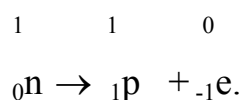
При составлении подобных уравнений следует соблюдать равенство сумм атомных номеров и сумм массовых чисел в левой и правой части (должно быть обеспечено сохранение заряда и массы).

В ряде случаев используется и сокращенная форма записи уравнения ядерной реакции: слева записывают исходный нуклид, справа – конечный, в скобках между ними указывают сначала частицу, вызывающую данное превращение, а затем испускаемую в его результате. При этом для таких частиц применяют буквенные обозначения: α (альфа-частица), p (протон), n (нейтрон), d (ядро дейтерия – дейтрон) и т.п. Например, для рассмотренного выше альфа-распада:

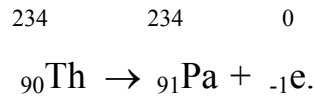


Знак "-" говорит об отсутствии бомбардирующей частицы (распад ядра происходит самопроизвольно).

Бета-излучение в свою очередь подразделяется на β^- (его обычно называют просто β -излучением) и β^+ -излучение. β^- -излучение представляет собой поток электронов, движущихся со скоростью, близкой к скорости света. Эти электроны возникают в результате распада нейтрона:

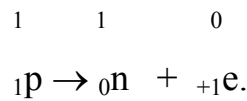


Поскольку в ядре возникает дополнительный протон, атомный номер увеличивается на единицу, происходит образование нового химического элемента, например:

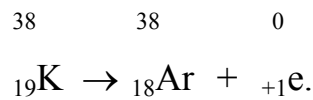


Нуклиды тория-234 и протактиния-234 обладают одинаковыми массовыми числами. Такие нуклиды называются *изобарами*.

Возникновение β^+ -излучения обусловлено превращением протона в нейтрон, сопровождаемое испусканием позитрона – элементарной частицы, являющейся аналогом электрона, но обладающей положительным зарядом:

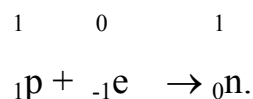


При этом атомный номер уменьшается на единицу за счет потери одного протона, а массовое число остается прежним: потеря массы одного протона компенсируется массой возникающего нейтрона. Примером ядерной реакции этого типа может служить превращение нуклида калия в нуклид аргона:

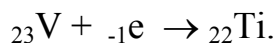


Гамма-излучение является жестким электромагнитным излучением с меньшими длинами волн, чем рентгеновское. Оно не отклоняется в электрическом и магнитном полях и обладает высокой проникающей способностью.

Испускание γ -лучей сопровождается α - и β -распадом, а также процессом электронного захвата ядром. В последнем случае ядро захватывает электрон с низкого энергетического уровня (K- или L-электрон), и один из протонов превращается в нейтрон:



Массовое число нуклида не изменяется, а атомный номер уменьшается на единицу, например:



Неустойчивые, самопроизвольно распадающиеся нуклиды называют **радионуклидами** или **радиоактивными изотопами**. Их распад продолжается до тех пор, пока не образуются устойчивые изотопы. Устойчивые изотопы уже не подвержены радиоактивному распаду, поэтому они сохраняются в природе. Примерами могут служить ${}^{16}\text{O}$ и ${}^{12}\text{C}$.

Периодом полураспада неустойчивого изотопа называют время, в течение которого его радиоактивность уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Периоды полураспада могут составлять от миллионных долей секунды до миллионов лет (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Периоды полураспада некоторых изотопов

Изотоп	Период полураспада
${}^{212}\text{Po}$	$3 \cdot 10^{-7}$ с
${}^{214}\text{Bi}$	19.7 мин
${}^{224}\text{Ra}$	3.64 суток
${}^{210}\text{Pb}$	19.7 года
${}^{14}\text{C}$	$5.7 \cdot 10^3$ лет
${}^{238}\text{U}$	$4.5 \cdot 10^9$ лет
${}^{232}\text{Th}$	$1.39 \cdot 10^{10}$ лет

Многие реакции радиоактивного распада являются составными частями более сложных последовательных ядерных реакций – так называемых *рядов радиоактивных превращений* или *радиоактивных рядов*.

Каждое превращение в таком ряду приводит к образованию неустойчивого изотопа, который в свою очередь претерпевает радиоактивный распад. Исходный нуклид называют *материнским изотопом*, а образующийся – *дочерним изотопом*. На следующей стадии дочерний изотоп становится материнским, превращаясь в следующий дочерний и т.д. Эта цепь последовательных превращений продолжается до тех пор, пока результатом ядерной реакции не станет устойчивый изотоп.

Так, радиоактивный ряд урана начинается от изотопа ^{238}U и в результате четырнадцати последовательных реакций ядерного распада заканчивается на устойчивом изотопе ^{206}Pb . При этом суммарная потеря массы составляет 32 единицы.

Как устойчивые, так и неустойчивые нуклиды можно получать с помощью ядерных реакций, бомбардируя ядра частицами с высокой энергией. Первое *искусственное ядерное превращение* осуществил Э. Резерфорд: в 1915 году, пропуская альфа-лучи через азот, он получил устойчивый изотоп кислорода ^{17}O . В 1935 году Ирен и Фредерик Жолио-Кюри доказали, что в результате бомбардировки алюминия альфа-частицами образуется радиоактивный изотоп фосфора, излучающий позитроны. За открытие *искусственной радиоактивности* ученые были удостоены Нобелевской премии.

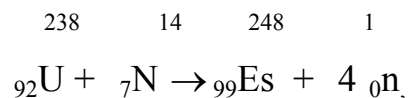
При проведении ядерных реакций ядерную мишень бомбардируют протонами, нейтронами, электронами, что приводит к изменению ядерного состава и образованию нового химического элемента. Бомбардирующие частицы должны обладать высокой кинетической энергией для преодоления электростатических сил отталкивания со стороны мишени. Поэтому частицы разгоняют до высоких скоростей в специальных установках, называемых *ускорителями* (два их основных типа: линейный ускоритель и циклотрон).

Ядерные реакции

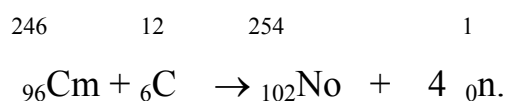
№	Тип	Примеры	
		Полное уравнение	Сокращенная форма
1	(α ,p)	${}_{7}^{14}\text{N} + {}_{2}^{4}\text{He} \rightarrow {}_{8}^{17}\text{O} + {}_{1}^{1}\text{H}$	${}^{14}\text{N} (\alpha, p) {}^{17}\text{O}$
2	(α ,n)	${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_{2}^{4}\text{He} \rightarrow {}_{15}^{30}\text{P} + {}_{0}^{1}\text{n}$	${}^{27}\text{Al} (\alpha, n) {}^{30}\text{P}$
3	(p,n)	${}_{11}^{23}\text{Na} + {}_{1}^{1}\text{H} \rightarrow {}_{12}^{23}\text{Mg} + {}_{0}^{1}\text{n}$	${}^{23}\text{Na} (p, n) {}^{23}\text{Mg}$
4	(p, α)	${}_{4}^{9}\text{Be} + {}_{1}^{1}\text{H} \rightarrow {}_{3}^{6}\text{Li} + {}_{2}^{4}\text{He}$	${}^9\text{Be} (p, \alpha) {}^6\text{Li}$
5	(p, γ)	${}_{7}^{14}\text{N} + {}_{1}^{1}\text{H} \rightarrow {}_{8}^{15}\text{O} + \gamma$	${}^{14}\text{N} (p, \gamma) {}^{15}\text{O}$
6	(d,p)	${}_{15}^{31}\text{P} + {}_{1}^{2}\text{H} \rightarrow {}_{15}^{32}\text{P} + {}_{1}^{1}\text{H}$	${}^{31}\text{P} (d, p) {}^{32}\text{P}$
7	(d,n)	${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_{1}^{2}\text{H} \rightarrow {}_{14}^{28}\text{Si} + {}_{0}^{1}\text{n}$	${}^{27}\text{Al} (d, n) {}^{28}\text{Si}$
8	(n,p)	${}_{7}^{14}\text{N} + {}_{0}^{1}\text{n} \rightarrow {}_{6}^{14}\text{C} + {}_{1}^{1}\text{H}$	${}^{14}\text{N} (n, p) {}^{14}\text{C}$
9	(n, γ)	${}_{27}^{59}\text{Co} + {}_{0}^{1}\text{n} \rightarrow {}_{27}^{60}\text{Co} + \gamma$	${}^{59}\text{Co} (n, \gamma) {}^{60}\text{Co}$
10	(n, α)	${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_{0}^{1}\text{n} \rightarrow {}_{11}^{24}\text{Na} + {}_{2}^{4}\text{He}$	${}^{27}\text{Al} (n, \alpha) {}^{24}\text{Na}$

Искусственные ядерные превращения можно классифицировать по типу бомбардирующих и испускаемых в результате реакции частиц (табл. 1.3.).

С помощью ядерных реакций были синтезированы новые химические элементы с порядковыми номерами 99 и более. С этой целью ядерная мишень бомбардируется тяжелыми частицами, например, ${}^7\text{N}$ или ${}^{12}\text{C}$. Так, элемент эйнштейний был получен в результате бомбардировки урана-238 ядрами азота-14:



а элемент с порядковым номером 102 (нобелий) – путем бомбардировки кюрия-246 ядрами углерода-12:



МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Размеры атома: $\approx 10^{-8}$ см

Размеры ядра: $\approx 10^{-12} - 10^{-13}$ см

Плотность ядерного вещества: $\approx 10^{14}$ г/см³

Субатомные частицы

частица	масса		заряд, услов. ед.	автор открытия (дата)
	г	а.е.м.		
ЭЛЕКТРОН	$9.110 \cdot 10^{-28}$	0	-1	Томпсон (1897)
ПРОТОН	$1.673 \cdot 10^{-24}$	1	+1	Резерфорд (1914)
НЕЙТРОН	$1.675 \cdot 10^{-24}$	1	0	Чедвик (1932)

Квантовые числа

№	Название	Обозначение	Принимаемые значения	Что характеризует
1	Главное	n	1, 2, 3, ...~	энергетический уровень
2	Орбитальное	ℓ	0, 1, 2, ... $n-1$	форма орбитали, энергетический подуровень
3	Магнитное	m_ℓ	$-\ell, \dots, -1, 0, +1, \dots, +\ell$	пространственная ориентация орбитали
4	Спиновое	m_s	$+1/2, -1/2$	собственный импульс электрона

Электронные формулы атомов

Чтобы составить электронную формулу атома, необходимо знать следующее:

1. **Систему обозначений:** $n\ell^x$ (n – номер энергетического уровня: 1, 2, 3, ..., ℓ – буквенное обозначение подуровня: s, p, d, f; x – число электронов).

Примеры: $5s^2$ – два электрона на s-подуровне пятого энергетического уровня ($n = 5, \ell = 0$), $4d^8$ – восемь электронов на d-подуровне четвертого энергетического уровня ($n = 4, \ell = 2$).

2. **Последовательность заполнения энергетических подуровней:**

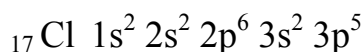
$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f...$

(каждый подуровень заполняется только после того, как полностью застроится предыдущий в этом ряду).

3. Максимальную емкость подуровней:

s – 2 электрона	d – 10 электронов
p – 6 электронов	f – 14 электронов

Пример: электронная формула атома хлора представляет собой распределение семнадцати электронов данного атома по энергетическим подуровням и имеет вид:



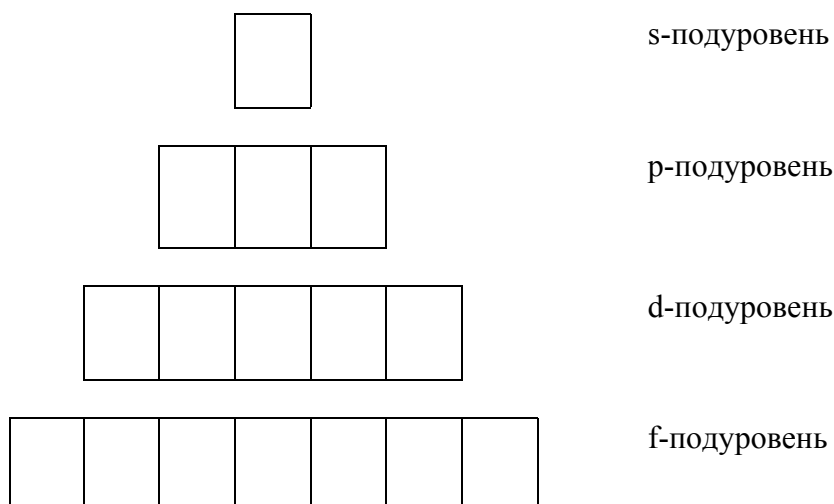
Краткая форма записи электронной формулы: электроны, находящиеся на полностью застроенных энергетических уровнях, представляются символом соответствующего благородного газа, далее указывается распределение остальных электронов.

Пример: краткая электронная формула атома хлора:



Распределение электронов по квантовым ячейкам

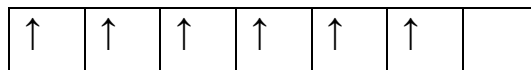
Квантовые ячейки



В соответствии с правилом Хунда: первоначально каждому электрону предоставляется отдельная квантовая ячейка (неспаренные электроны с параллельными спинами), следующие электроны поступают в уже занятые ячейки, для них значения m_s имеют противоположный знак – спаренные электроны).

Обозначения: $\uparrow m_s = + \frac{1}{2}$, $\downarrow m_s = - \frac{1}{2}$

Примеры: 6 электронов занимают квантовые ячейки f-подуровня:



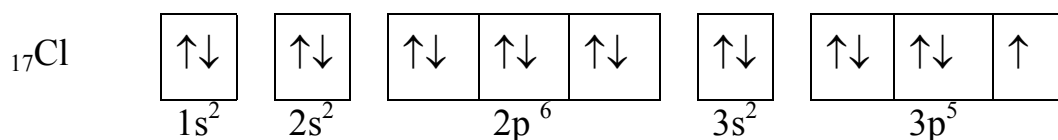
f-подуровень

для девяти электронов схема приобретает вид:



f-подуровень

Электронно-графические формулы атомов



Валентные электроны - электроны внешнего энергетического уровня, а также предпоследнего d-подуровня, если он застроен неполностью.

Ядро

Обозначения нуклида:

верхний индекс - массовое число нуклида,

нижний индекс - атомный номер соответствующего элемента.

Пример: изотоп хлора:



Сокращенное обозначение: ${}^{36}\text{Cl}$

Состав ядра

Число протонов – атомный номер, порядковый номер элемента в периодической системе Д. И. Менделеева;

Число нейтронов – разность между массовым числом и числом протонов.

Пример: число протонов и нейтронов для изотопа хлора

36

${}_{17}\text{Cl}$ составляет: число протонов = 17, число нейтронов = 36-17= 19.

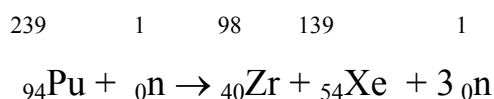
Изотопы – один атомный номер, разные атомные массы (ядро содержит одинаковое число протонов, разное число нейтронов)

Ядерные реакции

В левой и правой части уравнения ядерной реакции должен соблюдаться баланс между:

- суммами массовых чисел (верхних индексов),
- суммами атомных номеров (нижних индексов).

Пример:



Суммарное массовое число: $239 + 1 = 98 + 139 + 3 \cdot 1$
 $240 = 240$

Сумма атомных номеров: $94 + 0 = 40 + 54 + 3 \cdot 0$
 $94 = 94$

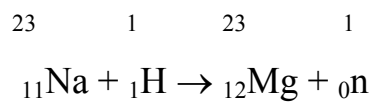
Сокращенная форма записи уравнения ядерной реакции:

- слева - исходный нуклид,
- справа – конечный нуклид,

- в скобках между ними: частица, вызывающая данное превращение, затем частица, испускаемая в его результате.

Буквенные обозначения: α (альфа-частица), p (протон), n (нейтрон), d (ядро дейтерия – дейтрон) и т.п.

Пример: $^{23}\text{Na} (p,n)^{23}\text{Mg}$ для реакции



Глава 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. Введение

Периодический закон, сформулированный русским ученым Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 60-е годы XIX столетия, представляет собой наиболее общий и значимый закон химии, позволивший не только систематизировать и обобщить свойства уже известных элементов и их соединений, но и прогнозировать свойств тех элементов, которые еще не открыты. Глубинный характер закона выводит его за рамки конкретной естественнонаучной дисциплины – химии и ставит в ряд таких достижений человеческой мысли как работы Ньютона, Коперника, Ломоносова, Дарвина, Лобачевского и многих других из этой великой плеяды представителей человечества.

2.2. Экспериментальная база периодического закона

Конец XVIII – начало XIX века в химии ознаменовался лавинообразным ростом экспериментальных данных. Это был период накопления значительного фактологического материала, описывающего химические свойства самых разнообразных веществ. Огромное количество экспериментальных фактов требовало осмысления и систематизации.

Теоретической базой химии, которой многие пророчили будущее чисто описательной науки, была *атомно-молекулярная теория*. Еще в XVII веке Роберт Бойль взял за основу своих химических представлений атомистику и стал объяснять химические превращения результатом соединения и разъединения атомов. М. В. Ломоносов использовал в своих рассуждениях два вида мельчайших частиц: "элементы" (атомы) и "корпускулы" (молекулы). Требовалось совершить переход от качественного описания химических превращений к количественным его характеристикам, разработать количественные основы атомистической теории.

Работы в этом направлении дали химической науке ее основные законы: законы сохранения вещества (Михайло Васильевич Ломоносов, 1748 г. и Антуан Лоран Лавуазье, 1798 г.), закон постоянства состава (Жозеф Луи Пруст, 1799 г.), закон кратных отношений (Джон Дальтон, 1803 г.), закон объемных отношений (Жозеф Луи Гей-Люссак, 1808 г.), закон Авогадро (Амедео Авогадро, 1811 г.).

Острой необходимостью стала и выработка единой терминологии. **Химическим элементом** стали называть такие простые вещества, которые не могут быть разложены на другие вещества и не могут быть превращены в другие простые вещества. Для обозначения элементов стали использовать специальные символы – одна или две (в случае совпадения) буквы их латинских названий, а для указания числа атомов элементов в химических соединениях применять надстрочные (а не подстрочные, как сейчас) индексы. В 1803 г. Джон Дальтон ввел понятие "атомный вес"*.

Однако терминологическая неоднозначность в определении понятий "молекула" и "атом" серьезно тормозила развитие атомно-молекулярного учения. Кроме того, существовали одновременно две шкалы атомных весов: одна для неорганических, а вторая для органических соединений. Для выработки единой точки зрения был созван первый международный съезд химиков, который состоялся в сентябре 1860 года в Карлсруэ (Германия).

На съезде были приняты используемые и в настоящее время символы химических элементов, правила написания химических формул и уравнений химических реакций, а также понятия "атом" и "молекула", сформулированные Станислао Канницаро:

***атом** – наименьшая частица элемента в молекулах простых и сложных веществ;*

***молекула** – наименьшая частица вещества, которая способна существовать самостоятельно и не может дробиться далее без потери основных химических свойств данного вещества.*

*) В настоящее время используется понятие "атомная масса"

Съезд в Карлсруэ был важной вехой в осмыслении актуальности систематизации свойств химических элементов, их классификации.

2.3. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

В 1869 году Д. И. Менделеев предложил таблицу, в которой элементы были расположены по возрастанию их атомных масс. Первая таблица элементов, озаглавленная им "Опыты системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве", содержащая все известные в то время 63 химических элемента, была составлена и подписана автором 1 марта 1869 г. Таблица была напечатана на русском и французском языках и разослана 13 марта 1869 г. многим русским и зарубежным химикам. 19 марта того же года друг Менделеева, профессор Н. А. Меншуткин зачитал на заседании Русского Химического общества сообщение о периодическом законе (сам автор был в этот день нездоров). В более позднем варианте 1871 г. (он оказался по мнению Д. И. Менделеева более кратким и четким) формулировка периодического закона звучала так:

"свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости (т.е. правильно повторяются) от их атомного веса".

Таблица элементов стала иллюстрацией выявленной Д. И. Менделеевым четкой закономерности, названной им периодическим законом. Менделееву удалось выявить всеобщую связь между отдельными элементами, группами сходных и несходных элементов, т.е. дать естественную классификацию химических элементов в целом. Атомные массы служили основанием для классификации, однако, не были единственным основополагающим моментом в расположении элементов. Чисто арифметические соотношения между атомными массами элементов не ставились во главу угла. Положение элементов в таблице базировалось прежде всего на их свойствах, а также формах их соединений. Сведения о свойствах и составе соединений, публиковавшиеся в то время в на-

учной печати, были подчас противоречивыми и неполными, что побудило Д. И. Менделеева взяться за самостоятельные исследования.

Свойства элементов автор таблицы подразделял на качественные и количественные. Под качественными он понимал металлические и неметаллические свойства элементов, а также их способность образовывать кислоты или основания (т.е. кислотно-основные свойства). К количественным он относил температуры кипения или плавления простых веществ, атомные объемы, плотность, теплоемкость, реакционную способность по отношению к кислороду, галогенам, воде и другие. Особое внимание было уделено формам соединений, в частности оксидов и гидридов. В последующих вариантах таблицы формы этих соединений были приведены под каждым столбцом элементов. Например, все элементы, отнесенные Д. И. Менделеевым к I группе, образовывали оксиды состава R^2O^* , ко II группе – RO , к III – R^2O^3 , к IV – RO^2 и т.д.

В ряде случаев Д. И. Менделееву пришлось нарушить последовательность в расположении элементов. Так, ему пришлось поместить иод (атомная масса 126.9) после теллура (атомная масса 127.6). Атомные массы некоторых элементов, по мнению Д. И. Менделеева были определены неверно. В частности это относилось к титану, золоту, платине. Действительно, позднее ошибки в измерениях были исправлены, и значения атомных масс откорректированы.

Серьезным испытанием периодической системы было открытие целого семейства новых элементов – благородных газов: в 1893 г. Джон Рэлей и Уильям Рамзай открыли аргон, а пятью годами позже были обнаружены гелий, неон, криптон и ксенон. Эти элементы не были предсказаны Д. И. Менделеевым и места в таблицы для них "забронированы" не были. Однако введение в таблицу дополнительной нулевой группы элементов решило все проблемы. Это расширило таблицу, но ни коим образом не нарушило логику ее построения. "По видимости, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает", – пророчески предрекал Д. И. Менделеев.

*) Здесь сохранена система надстрочных индексов, используемая Д.И. Менделеевым .

В тех случаях, когда логика в расположении элементов нарушалась, автор оставлял пустые клетки, которые по его предположениям должны были занять еще не открытые элементы. В то время это звучало фантастически. Однако, убежденность автора таблицы в том, что открытие новых элементов – дело ближайшего будущего, подкреплялась составленными им прогнозами относительно свойств этих элементов. Причем предсказывалась не только атомная масса, но и такие свойства, как температуры плавления простого вещества, "удельный вес" и "удельный объем", способность к окислению на воздухе, отношение к воде, формулы важнейших соединений и их свойства.

Так, Д. И. Менделеев предсказал свойства элементов, названных им "эка-алюминием", "эка-бором", "эка-кремнием" ("эка" в переводе с санскрита означает "одно и то же"). Эти прогнозы блестяще подтвердились еще при жизни ученого: в 1875 г. Лекок де-Буабодран открыл элемент галлий ("эка-алюминий"), в 1879 г. Ларс Фредерик Нильсон – элемент скандий ("эка-бор"), а в 1886 г. Клеменс Александр Винклер – элемент германий ("эка-кремний"). Установленные экспериментальным путем свойства этих элементов и ряда их соединений удивительнейшим образом совпали с прогнозом Д. И. Менделеева. Именно с 1875 г. периодический закон и таблица Д. И. Менделеева получили всеобщее признание. В течение многих лет именно прогностический характер периодической системы Д. И. Менделеева составлял главную ее ценность.

В последующие после первого опубликования таблицы элементов годы работа над ней активно продолжалась. Первый вариант таблицы можно было бы назвать лишь эскизом, в ней даже расположение периодов и групп было иным: периоды располагались вертикально, а группы – горизонтально. Последний прижизненный вариант Д. И. Менделеева 1906 г. содержал уже 71 элемент. В этом варианте таблицы элементы были распределены по горизонтальным строкам – *периодам* (рядам) и восьми вертикальным столбцам – *группам*.

За прошедшие с 1869 г. более 130 лет таблица Д. И. Менделеева пережила многие попытки своей трансформации (предлагались спиральные, пирами-

дальные, сочлененные, круговые, шарообразные, гиперболоидные и др. формы таблицы), однако основной принцип ее построения остался практически неизменным. В настоящее время общепринятыми формами таблицы являются короткий и длиннопериодный варианты (см. приложения 1 и 2). Химики широко пользуются и электронными версиями таблицы Д. И. Менделеева, позволяющими практически мгновенно вывести на экран дисплея информацию о любом из известных химических элементов, его свойствах и свойствах его соединений.

Итак, в периодической системе элементы образуют горизонтальные строки – **периоды** и вертикальные столбцы – **группы**. Нумерация периодов представлена в таблице в столбце слева от таблицы, нумерация групп – в верхней строке над таблицей.

Группы обычно нумеруют римскими цифрами. Группы элементов состоят из **подгрупп**. Подгруппы подразделяются на главные (их обозначают буквой А) и побочные (их обозначают буквой В). Правда, согласно рекомендациям IUPAC (“The International Union of Pure and Applied Chemistry”) – “Международного союза теоретической и прикладной химии”, подгруппы следует нумеровать арабскими цифрами от 1 до 18 (именно так пронумерованы подгруппы в длиннопериодном варианте таблицы в Приложении 2).

Некоторые подгруппы имеют свои собственные названия. Так, элементы главной подгруппы I группы (Li – Fr) называют щелочными металлами, элементы главной подгруппы VII группы (F - At) – галогенами, элементы главной подгруппы VI группы (O – Po) – халькогенами. Название “пникогены“ для элементов главной подгруппы V группы (N – Bi) предложено, но пока не утверждено IUPAC. В главной подгруппе IVIII группы находятся элементы, называемые благородными газами (первоначальное название “инертные газы“ утратило свою актуальность после того, как экспериментальным путем были получены соединения некоторых из них - фториды и оксиды).

Внизу под таблицей находятся две строки элементов – лантаноиды и актиноиды. Их названия происходят от названий родоначальников – лантана и актиния (“лантаноид” по-гречески означает “подобный лантану”, “актиноид” -

“подобный актинию”). Однако некоторые авторы считают, что подобия в свойствах не так уж много, и в своих изданиях предпочитают термины “лантанид” и “актинид”

2.4. Периодический закон и современная теория строения атома

Если форма таблицы элементов за время ее существования практически не претерпела существенных изменений, то сам принцип расположения в ней химических элементов коренным образом изменился. Современная концепция периодичности свойств химических элементов базируется на квантово-механической модели строения атома.

Причины периодичности свойств элементов по вполне объективным причинам (теории строения атома просто не существовало!) к концу XIX века установлены не были и периодический закон на том этапе развития правильнее называть постулатом. История химии содержит немало примеров, когда на каком-то этапе осмысления экспериментальных данных рождалась некая гипотеза (подчас достаточно безумная для своего времени), не находящая объяснений и не подтверждаемая точными математическими выкладками. И только время расставляло все по своим местам. Безумная, сенсационная гипотеза со временем находила самое естественное обоснование и занимала свое скромное место в составе гораздо более общей теории или системы понятий. Так, например, закон Лавуазье-Лапласа превратился в иллюстрацию общего закона сохранения энергии, а термохимия стала лишь областью химической термодинамики.

Современную теорию строения атома можно уподобить яркому лучу прожектора, осветившему систему элементов, мерцающую до этого в неверном пламени свечи, колеблющемся на ветру. Все стало четким и понятным. Правда, на сегодняшний день в таблице Д. И. Менделеева немало аномалий. Но они лишь подчеркивают многогранность и многоликость Природы, не терпящей ординарности и примитивной прямолинейности в описании ее явлений.

После установления соответствия между порядковым номером элемента в таблице Д. И. Менделеева и зарядом ядра его атома (Генри Мозли, 1913 г.) стало очевидным, что именно заряд ядра атома предопределяет последовательность расположения элементов.

Периодичность в изменении свойств химических элементов не связана непосредственно с атомными массами, однако погрешность в их определении в менделеевские времена была настолько велика, что последовательность в расположении элементов по атомным массам практически совпала с той, которая принята сегодня – в порядке возрастания зарядов ядер их атомов (атомных номеров). Сегодня, когда точность измерений атомных масс достаточно высока, существуют по крайней мере три пары элементов, расположение которых не соответствует значениям их атомных масс. Это кобальт и никель, аргон и калий, теллур и иод. Последняя аномалия сохранилась со времен Д. И. Менделеева, хотя он и ожидал, что действительная атомная масса теллура окажется меньше, чем у иода. Впрочем, это не помешало ему расположить эти элементы правильно.

Теория строения атома позволила дать четкое обоснование периодической системе Д. И. Менделеева, объяснив причины периодичности изменения свойств элементов. Современная формулировка периодического закона имеет вид:

свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов.

Химические элементы располагаются в системе в порядке возрастания их атомных номеров, а, следовательно, зарядов ядер их атомов и, соответственно, числа электронов. При переходе от одного элемента к другому происходит закономерное увеличение числа электронов на единицу. При этом электроны заполняют энергетические уровни и подуровни в соответствии с рассмотренными выше правилами (принцип наименьшей энергии, принцип Паули).

В атомах элементов **1 периода** застраивается первый энергетический уровень:

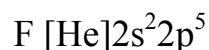
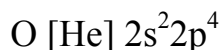


Этот период – самый короткий в системе элементов, т.к. первый энергетический уровень способен "вместить" только два электрона.

2 период включает в себя восемь элементов от лития до неона. В атомах этих элементов происходит застройка второго энергетического уровня, включающего два подуровня: s и p. Емкость второго энергетического уровня составляет 8 электронов – s^2p^6 . Первые два элемента – литий и бериллий – относятся к семейству *s-элементов* в их атомах заполняется 2s-подуровень:



Далее следуют шесть *p-элементов*, в атомах которых застраивается 2p-подуровень:

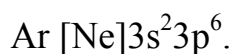


Элементы **3 периода** характеризуются застройкой третьего энергетического уровня. В соответствие с конфигурацией $3s^23p^6$ таких элементов восемь – от натрия до аргона. Вновь период открывается двумя s-элементами:

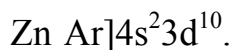
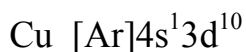


За ними следуют шесть элементов p-семейства:





Несмотря на то, что на третьем энергетическом уровне имеется еще и d-подуровень, d-элементов в 3 периоде нет. Это объясняется тем, что подуровень 3d заполняется после 4s (см. с.32). Следовательно, d-элементы могут появиться только в **4 периоде**. Число элементов в этом периоде составляет 18, что отвечает электронной конфигурации $4s^23d^{10}4p^6$. 4 период (как и два предыдущих) начинается с двух s-элементов (K и Ca) и завершается шестью p-элементами (от Ga до Kr). Однако между ними вклиниваются десять элементов, в атомах которых происходит застройка 3d-подуровня (элементы *d-семейства*):



Следует обратить внимание на электронные конфигурации элементов Cr и Cu: здесь учтен эффект, называемый "электронным перескоком" (см. с. 35).

5 период построен аналогично предыдущему и содержит также 18 элементов: два элемента s-семейства (Rb и Sr), десять d-элементов (от Y до Cd) и шесть p-элементов (от In до Xe).

Увеличение числа элементов до 32 в **6 периоде** вызвано застройкой f-подуровня, вмещающего в себя 14 электронов. 14 элементов, в атомах которых застраивается третий снаружи f-подуровень, относят к **f-элементам**. f-элементы

6 периода называют *лантаноидами* (по названию их "родоначальника" – лантана). Элементы данного электронного семейства принято выносить за пределы таблицы в виде отдельной строки. Последнее объясняется тем, что расположение элементов по вертикали – по группам элементов – предполагает аналогичное строение валентного электронного слоя (электронов внешнего уровня и предвнешнего d-подуровня). По этой причине все лантаноиды должны находиться в той же клетке таблицы, что и сам лантан. Удобнее, поставив у лантана знак сноски, выделить эти элементы в отдельную строку.

7 период является незавершенным. В настоящее время можно с уверенностью утверждать о наличии в нем двух элементов s-семейства (Cs и Ba), четырнадцати элементов f-семейства – *актиноидов* (от Th до Lr) и семи d-элементов (от As до Mt). Имеется предварительная информация о синтезе некоторых элементов с большими порядковыми номерами. Так, по сообщениям из Германии в 1994 г. там синтезированы элементы 110 и 111 в количестве нескольких атомов. Стабильность элемента 111 оценивалась временным интервалом в 0.0015 секунд. 28 октября 2000 г. средства массовой информации сообщили о синтезе элемента с порядковым номером 116, время "жизни" которого оценивалось 50 миллисекундами, а в феврале 2004 – о синтезе элементов 113 и 115. Это произошло в России, в Дубне, в Объединенном институте ядерных исследований. Правда, сообщения носили предварительный характер.

Работы по синтезу новых химических элементов в настоящее время активно продолжаются в России, США и Германии. Есть предположения о том, что элементы с порядковыми номерами в интервале 122–124 должны обладать большей стабильностью, чем элементы 100–112.

Итак, подводя итоги данного рассмотрения, можно заключить:

периодическая система Д.И. Менделеева является естественной классификацией химических элементов по электронным конфигурациям их атомов.

Действительно, систему элементов можно рассматривать как иллюстрацию приведенного на с. 33 ряда заполнения энергетических подуровней:

переход от одного элемента к другому сопровождается закономерным изменением электронной конфигурации их атомов: каждый вновь поступающий электрон занимает тот или иной энергетический подуровень в строгом соответствии с рядом заполнения. Число элементов в каждом периоде определяется емкостью соответствующего энергетического уровня.

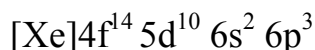
Если составить электронные формулы всех известных на сегодняшний день химических элементов и расположить их по принципу аналогии электронных конфигураций валентного слоя, то можно самостоятельно воссоздать таблицу Д. И. Менделеева.

Понимание взаимосвязи между электронной конфигурацией валентного слоя и положением элемента в периодической системе позволяет составлять электронную формулу атома более рациональным путем. Например, электронные формулы элементов с порядковыми номерами 43 (технеций) и 83 (висмут) можно вывести, исходя из следующих соображений.

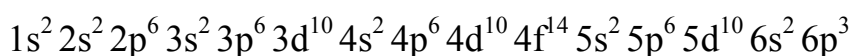
Технеций располагается в таблице в 5 периоде, подгруппе VIIB (побочная подгруппа VII группы). Это говорит о том, что последний энергетический уровень в его электронной формуле – пятый, а число валентных электронов, равное номеру группы – семь. Чтобы выяснить, как распределены семь его валентных электронов по энергетическим подуровням, проанализируем расположение элемента в периоде. В своем периоде технеций стоит после двух элементов s-семейства (рубидия и стронция) пятым по счету d-элементом. Следовательно, его валентные электроны имеют конфигурацию: $4d^55s^2$. Энергетические подуровни, предшествующие данным, застроены полностью. Это отвечает электронной формуле благородного газа предыдущего периода – криптона. Поэтому можно записать электронную формулу технеция в виде: $[Kr]4d^55s^2$ или полностью: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^55s^2$.

Висмут – элемент 6 периода, подгруппы VA (главная подгруппа группы V). Следовательно, внешний (последний в формуле) энергетический уровень, заполняемый электронами его атома – шестой, а число валентных электронов (равное номеру группы) – пять. Шестой период начинается с двух s-элементов

(цезий и барий), обеспечивающих конфигурацию $6s^2$. Далее следует семейство d-элементов, которому соответствует конфигурация $5d^{10}$. Один из элементов d-семейства – лантан – добавляет конфигурацию $4f^{14}$ за счет семейства лантаноидов. Наконец, завершается период семейством p-элементов, в котором висмут занимает третью позицию (после таллия и свинца). Следовательно, конфигурация валентного слоя имеет вид: $6s^2 6p^3$. Все предыдущие электронные слои застроены полностью. Это позволяет вывести сокращенную



и полную



электронные формулы висмута.

Теория строения атома позволила ответить и на вопрос о **причинах периодичности свойств элементов**. Под периодической зависимостью понимается повторение значений некоторой функции через определенный интервал значений аргумента. Поскольку свойства элементов определяются в первую очередь структурой валентного слоя, то в пределах периода, где эта структура постоянно изменяется в результате добавления электрона при переходе от одного элемента к другому, аналогии в свойствах элементов не наблюдается. Однако, как только период заканчивается, и мы переходим к следующему, электронные конфигурации валентного слоя начинают повторяться. Элементы одной и той же подгруппы (**главные подгруппы** образованы s- и p-элементами, а **побочные подгруппы** – d- и f-элементами) демонстрируют аналогию в свойствах, т.к. их атомы характеризуются сходными электронными конфигурациями. Например, щелочные металлы – элементы главной подгруппы I группы (подгруппа IA) обладают электронной конфигурацией s^1 , а галогены – элементы главной подгруппы VII группы (подгруппа VIIA) – конфигурацией $s^2 p^5$.

Итак,

причина периодичности свойств химических элементов заключается в периодической повторяемости сходных электронных конфигураций валентного слоя электронов их атомов.

2.5. Свойства элементов

Химические элементы можно классифицировать не только по характеру застройки их электронных конфигураций, но и по их свойствам. Классификация химических элементов по свойствам подразумевает их деление на:

металлы – элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 1 до 3 (подгруппы IA, IIА, IIIА, кроме элемента бора), а также германий, олово, свинец, сурьма, висмут и полоний;

неметаллы – бор и элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 4 до 7 (подгруппы IVA, VA, VIA, VIIА) кроме германия, олова, свинца, сурьмы, висмута и полония;

переходные элементы – элементы побочных подгрупп (IB–VIIВ); в виде простых веществ ведут себя как металлы;

благородные газы– элементы подгруппы VIIIA, атомы которых отличаются наиболее стабильными электронными конфигурациями (полностью застроенные энергетические подуровни s^2p^6 , для гелия s^2) и, как следствие, крайне низкой реакционной способностью.

Однако, следует отметить, что классификация элементов на металлы и неметаллы весьма условна. Пожалуй, лишь для s-элементов отнесение к металлам однозначно. В общем случае переход от металлических свойств к неметаллическим происходит довольно плавно: некоторые элементы проявляют и те, и другие. В природе одних из них преобладают металлические, в природе других – неметаллические свойства. В случае p-элементов можно провести диагональную линию, которая *приблизительно* отделяет металлы от неметаллов (рис. 2.1). При этом “пограничные” элементы как раз и демонстрируют двойственность своего химического поведения. Раньше для обозначения подобных элементов применялись термины “полуметаллы” или “металлоиды”. В настоящее время эти термины считаются устаревшими.

B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Рис. 2.1. Деление p-элементов на металлы и неметаллы

Любой период, кроме самого короткого – первого – начинается с типичных металлов (первые элементы периода – наиболее активные щелочные металлы) и заканчивается благородным газом. В четвертом и пятом периодах между ними появляются десять переходных элементов d-семейства. Их называют вставными декадами ("дека" означает десять). В шестом и седьмом периодах к ним добавляются переходные элементы f-семейства. Свойства переходных элементов различаются между собой крайне незначительно, т.к. различия в их электронных конфигурациях проявляется главным образом на предвнешнем d- или третьем снаружи f-подуровне, соответственно. Переходные элементы триад: Fe-Co-Ni, Ru-Rh-Pd, Os-Ir-Pt включают в побочную подгруппу VIII группы (подгруппа VIIIВ).

О каких же свойствах элементов идет речь в формулировке периодического закона? Выделим из них некоторые:

- металлические свойства (энергия ионизации),
- неметаллические свойства (энергия сродства к электрону),
- электроотрицательность,
- атомные радиусы.

Следует различать свойства элементов, например, Mg, Fe, Ag и свойства реальных веществ: магния, железа, серебра. В первом случае объектом рассмотрения являются изолированные атомы с их электронной структурой, энергией ионизации, атомными и ионными радиусами и т.п. Во втором – совокуп-

ность большого числа таких атомов, взаимодействия между которыми существенно изменяет их свойства.

Периодически изменяются также формы и свойства соединений элементов.

2.5.1. Металлические свойства

Под *металлическими* (или *восстановительными*) *свойствами* элементов понимают способность их атомов к отдаче валентных электронов.

Металлические свойства наиболее характерны для элементов, атомы которых имеют небольшое число электронов на внешнем энергетическом уровне. Очевидно, движущей силой этого процесса является стремление атомов приобрести наиболее стабильную восьмиэлектронную конфигурацию благородных газов. При малом числе валентных электронов атому энергетически выгоднее отдать их в процессе взаимодействия с другими атомами и приобрести конфигурацию благородного газа предыдущего периода.

Количественно эту тенденцию характеризуют с помощью *энергии ионизации*.

Энергия ионизации (обозначается буквой I от "ionization") – это минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома. Под ионизацией понимается процесс перевода нейтрального атома в заряженную частицу – ион. При отрыве электрона от атома последний превращается в положительно заряженный ион. В зависимости от того, который по счету электрон отрывают от атома, энергия ионизации может быть первой (I_1), второй (I_2), третьей (I_3) и т.д. Единицы измерения I – кДж/моль. Значения энергии ионизации положительны, что отвечает затратам энергии на осуществление ионизации атома (эндотермический процесс).

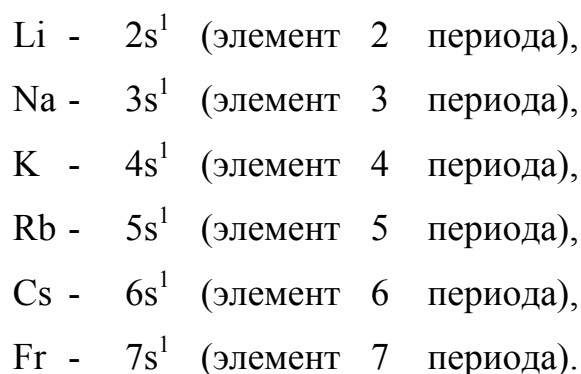
Одним из экспериментальных методов определения энергии ионизации является метод электронного удара. При этом атомы в газе подвергаются бомбардировке электронами, получающими необходимую энергию за счет опреде-

ленной разности потенциалов. Минимальное значение разности потенциалов, необходимое для того, чтобы электронный удар вызвал ионизацию нейтрального атома, называют *потенциалом ионизации*. Потенциалы ионизации принято измерять в электронвольтах (эВ): $1\text{эВ} = 96\text{ кДж}$.

Изменения величин первых энергий ионизации для s- и p-элементов носят четкий периодический характер. В пределах **периода** системы элементов с ростом порядкового номера происходит закономерный рост числа валентных электронов и увеличение эффективного заряда ядра, что проявляется в общей тенденции – ослаблении металлических свойств и, соответственно, возрастании энергии ионизации. Наименьшей энергией ионизации обладают щелочные металлы (подгруппа IA), наибольшей – благородные газы (подгруппа VIIIA). Например, первая энергия ионизации щелочного металла лития составляет 520 кДж/моль, тогда как для представителя благородных газов неона она равна 2080 кДж/моль.

В пределах **подгруппы** системы элементов металлические свойства s- и p-элементов усиливаются с ростом порядкового номера элемента, т.к. при одном и том же числе валентных электронов происходит увеличение атомного радиуса, приводящее к все большей удаленности валентных электронов от ядра и ослаблению силы его притяжения.

Так, щелочные металлы, атомы которых имеют валентную конфигурацию s^1 , различаются номером энергетического уровня, соответствующего этому валентному электрону:



Валентному уровню атома лития предшествует всего один энергетический уровень, в то время как валентный уровень франция – седьмой по счету.

Очевидно, что при такой относительной удаленности валентного электрона франция от положительно заряженного ядра, сила его притяжения ядром будет существенно меньше, чем в случае лития, что приводит к тому, что среди щелочных металлов – элементов с наиболее сильно выраженными металлическими свойствами – франций является "чемпионом". Энергия ионизации этого элемента должна быть наименьшей среди известных ныне химических элементов. Однако свойства этого элемента изучены слабо и величина энергии ионизации его на сегодняшний день неизвестна. Причина заключается в том, что франций является самым неустойчивым из первых ста элементов системы: период полураспада его самого стабильного изотопа составляет 22 минуты. Минимальная из известных ныне первых энергий ионизации характеризует щелочной металл цезий: $I = 376$ кДж/моль.

Металлические свойства (и значения энергии ионизации) переходных элементов при движении по периоду системы элементов меняются весьма существенно. Такого значительного диапазона в изменении свойств (от металлов к неметаллам и далее к благородным газам), как у s- и p-элементов, здесь не наблюдается: все переходные элементы одного и того же периода - металлы, свойства их различаются очень незначительно. Ионизация атомов d-элементов затрагивает в первую очередь внешние s-электроны.

2.5.2. Неметаллические свойства

Неметаллическим (окислительными) свойствами считают способность нейтральных атомов элементов к присоединению дополнительных электронов. Движущей силой этого процесса также является стремление атомов приобрести наиболее стабильную восьмиэлектронную конфигурацию благородных газов. Наибольшую тенденцию к присоединению электронов имеют атомы элементов, обладающие относительно большим числом собственных валентных электронов.

Энергия сродства к электрону (обозначается буквой A от "affinity" – "сродство") – это энергия, которая выделяется в процессе присоединения электрона к нейтральному атому. При этом атом превращается в отрицательно заряженный ион. Энергия сродства к электрону измеряется в кДж/моль (ее значения отрицательны, что отвечает экзотермическому процессу) и характеризует степень проявления элементами неметаллических свойств.

В периоде системы Д. И. Менделеева число валентных электронов и эффективный заряд ядра растут с ростом порядкового номера, что сопровождается возрастанием тенденции к проявлению неметаллических свойств и, соответственно, увеличению энергии сродства к электрону. Наибольшим сродством к электрону характеризуются галогены – элементы подгруппы VIIA.

В подгруппе системы элементов с ростом порядкового номера неметаллические свойства элементов ослабевают. Соответственно, уменьшается и энергия сродства к электрону.

Это объясняется тем, что в этом же направлении возрастает число энергетических уровней и увеличивается радиус атомов. Однако, теперь речь идет о присоединении электрона к атому, происходящее как результат притяжения этого электрона положительно заряженным ядром. Если атомное ядро экранировано многими электронными слоями собственного атома, сила его притяжения по отношению к электрону, поступающему извне, невелика по сравнению с ядром, окруженным небольшим числом собственных электронных слоев.

Так, например, атомы галогенов характеризуются валентной конфигурацией s^2p^5 . Все они – наиболее активные неметаллы в таблице элементов. В зависимости от принадлежности каждого из них к тому или иному периоду семь валентных электронов этих атомов находятся на следующих энергетических уровнях:

F - $2s^2p^5$ (элемент 2 периода),

Cl - $3s^2p^5$ (элемент 3 периода),

Br - $4s^2p^5$ (элемент 4 периода),

I - $5s^2p^5$ (элемент 5 периода),

At - $6s^2p^5$ (элемент 6 периода).

Атомное ядро элемента астата закрыто шестью электронными слоями, тогда как ядро атома фтора, обладающего наименьшим атомным радиусом среди галогенов, экранировано лишь двумя электронными слоями. По этой причине способность к притяжению дополнительного электрона (атомам галогенов не достает всего одного электрона до восьмиэлектронной оболочки благородного газа) у ядра атома фтора существенно выше, чем у ядра атома астата.

Фтор – наиболее активный неметалл среди элементов системы Д. И. Менделеева. Теоретический прогноз позволяет предполагать для него наивысшее сродство к электрону. Однако экспериментальное определение энергии сродства к электрону дает величину, промежуточную между соответствующими величинами для хлора и брома: $A_F = -328$ кДж/моль, $A_{Cl} = -349$ кДж/моль, $A_{Br} = -325$ кДж/моль. Причины подобного явления требуют более детального рассмотрения, выходящего за рамки настоящего издания.

2.5.3. Электроотрицательность

Если энергия ионизации характеризует процесс отдачи электрона атомом, а энергия сродства к электрону – процесс присоединения электрона к нейтральному атому, то электроотрицательность, выполняя роль своеобразной равно-

действующей, определяет промежуточную тенденцию – тенденцию к смещению электронной плотности от одного атома к другому.

Электроотрицательность обозначают символом EN (от **electronegativity**) или ЭО (в русскоязычном варианте) и измеряют в тех же единицах, что и энергию ионизации, и энергию сродства к электрону – в кДж/моль.

Электроотрицательность не является строго определенной физической величиной, а может расцениваться как некая условная характеристика, позволяющая делать удачные прогнозы, например, в области природы химической связи между атомами. Если энергия ионизации и энергия сродства к электрону являются характеристиками изолированных атомов, то электроотрицательность есть свойство атомов, которое проявляется лишь в процессе взаимодействия между ними.

Понятие электроотрицательности было впервые введено Лайнусом Полингом. Имеется несколько шкал электроотрицательности элементов, базирующихся на разных экспериментальных или расчетных данных. Например, шкала Малликена основана на использовании среднего значения энергии ионизации и энергии сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{I + A}{2}.$$

В Приложении 3 помещена одна из наиболее распространенных шкал электроотрицательности элементов по Л. Полингу.

Учитывая проведенный выше анализ изменения энергии ионизации и энергии сродства к электрону по периодам и группам таблицы Д. И. Менделеева, можно заключить, что электроотрицательность s- и p-элементов возрастает в периоде и уменьшается в подгруппе с ростом порядкового номера элементов. Наименьшими электроотрицательностями характеризуются элемент франций (теоретически) и цезий (0.9), наибольшей – элемент фтор (4.1).

Электроотрицательность переходных элементов меняется не столь существенно, однако ее увеличение с ростом порядкового номера в пределах периода прослеживается довольно четко.

2.5.4. Атомные радиусы

Атомные и ионные радиусы определяют геометрические размеры атомов и ионов, оказывающие значительное влияние на многие свойства как самих элементов, так и их соединений. Эти параметры изменяются периодически в зависимости от порядкового номера элемента.

Атомный радиус – величина условная, т.к. очертить точные границы электронного облака невозможно. Строго говоря, атом не является сферой с четко определенной поверхностью и радиусом. Электронная плотность равна нулю лишь на бесконечном расстоянии от ядра. Размеры атома принято отождествлять с размерами сферы, внутри которой сосредоточено 90–99% электронной плотности. Экспериментальной основой для расчета атомных радиусов служит определение межатомных расстояний в кристаллах или газах. В зависимости от природы кристалла (металлический, ионный) получают значения **металлического** или **ионного радиусов**. Измерения в газах дают возможность оценить **ковалентный радиус**. Такие эксперименты проводят с помощью рентгеноструктурного анализа или электронографии. За радиус атома принимают половину наименьшего межъядерного расстояния между одинаковыми атомами.

В периоде с ростом порядкового номера атомные радиусы, как правило, уменьшаются (есть исключения!), в группе, напротив, увеличиваются.

Уменьшение атомных радиусов элементов одного и того же периода можно объяснить увеличением величины эффективного заряда ядра на фоне постоянства числа электронных слоев. Силы притяжения между ядром и электронами начинают играть преобладающую роль по сравнению с силами отталкивания между электронами. Уменьшение радиусов атомов 4f-элементов (лантаноидов) и 5f-элементов (актиноидов) с ростом их порядкового номера называют, соответственно, **лантаноидным** и **актиноидным сжатием**.

Увеличение атомных радиусов в подгруппе с ростом порядкового номера вполне понятно: именно в этом направлении возрастает число энергетических уровней, заполняемых электронами.

Атомные радиусы уменьшаются в пределах периода примерно с такой же "скоростью", как увеличиваются в пределах подгрупп: перемещение из одной клетки периодической системы в другую по горизонтали сопровождается приблизительно таким же изменением радиуса, как и перемещение из одной клетки в другую по вертикали (только в первом случае он уменьшается, а во втором – увеличивается). Это приводит к тому, что радиусы атомов, расположенных в таблице Д. И. Менделеева по диагонали (например, Li-Mg, Be-Al) оказываются близкими по величине. Близость атомных радиусов вызывает появление и некоторых аналогий в свойствах. Подобное явление получило название **диагональной периодичности**.

2.6. Формы и свойства соединений элементов

Классификация химических (неорганических) соединений подразумевает их деление на четыре класса:

- оксиды,
- основания,
- кислоты,
- соли.

Основания и кислоты образуют обобщенный класс гидроксидов (гидратных форм оксидов).

Оксиды – соединения элементов с кислородом (степень окисления -2), имеют общую формулу $\text{Э}_m\text{O}_n$ (числа m и n показывают минимальные количественные соотношения между элементом "Э" и кислородом, обеспечивающие электронейтральность химической формулы).

Ограничим рассмотрение высшими оксидами – оксидами, в которых атомы элемента проявляют высшую степень окисления*

Очевидно, *высшую (максимальную) степень окисления* атом приобретет в том случае, если отдаст все свои валентные электроны. По этой причине высшая степень окисления атомов большинства элементов в Таблице Д. И. Менделеева может быть определена по номеру группы, например: для цезия +1, для стронция +2, галлия +3, для циркония +4, для мышьяка +5, для вольфрама +6, для марганца +7, для ксенона +8. Ряд элементов не подчиняется этому правилу, например, Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt. Элементы подгруппы IB медь и золото проявляют высшие степени окисления +2 и +3, соответственно.

Очевидно, высшие оксиды элементов одной и той же группы таблицы Д. И. Менделеева должны иметь однотипные химические формулы:

$\text{Э}_2\text{O}$ (I группа), ЭO (II группа), $\text{Э}_2\text{O}_3$ (III группа), ЭO_2 (IV группа), $\text{Э}_2\text{O}_5$ (V группа), ЭO_3 (VI группа), $\text{Э}_2\text{O}_7$ (VII группа), ЭO_4 (VIII группа).

Например, высшие оксиды элементов рубидия, радия, индия, титана, сурьмы, молибдена, рения и ксенона имеют формулы: Rb_2O , RaO , In_2O_3 , TiO_2 , Sb_2O_5 , MoO_3 , Re_2O_7 , XeO_4 , соответственно.

Основания имеют общую формулу $\text{Э}(\text{OH})_m$, где число "m" определяется степенью окисления элемента, т.к. гидроксильная группа OH имеет заряд –1. Следовательно, высшие гидроксиды элементов первых трех групп периодической системы характеризуются формулами вида: ЭOH , $\text{Э}(\text{OH})_2$, $\text{Э}(\text{OH})_3$. Например, гидроксиды лития, кадмия и скандия имеют формулы: LiOH , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Высшие гидроксиды – основания характерны именно для первых трех групп Таблицы. Высшие гидроксиды других элементов имеют форму кислот.

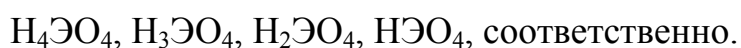
Кислоты подразделяются на бескислородные $\text{H}_m\text{Э}$ и кислородсодержащие $\text{H}_m\text{ЭO}_n$.

Бескислородные кислоты образуют элементы подгрупп VIA и VIIA. В их состав входят атомы элементов, находящиеся в состоянии низшей степени окисления.

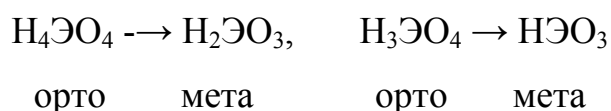
Низшая (минимальная) степень окисления соответствует присоединению максимально возможного числа электронов нейтральным атомом. Предел этих возможностей составляет число 8, характеризующее электронную структуру благородных газов (кроме гелия). По этой причине низшую степень окисления многих элементов можно определить по разности: $N_{\text{группы}} - 8$. Например, для углерода -4 , для мышьяка -3 , для теллура -2 , для брома -1 . Для металлов и переходных элементов минимальная степень окисления равна нулю (атомы этих элементов не присоединяют электроны)!

В соответствии со значениями низших степеней окисления формулы бескислородных кислот имеют вид: $H\text{Э}$ (VIIA подгруппа) и $H_2\text{Э}$ (VIA подгруппа). Например: HBr – бромоводородная кислота, H_2Te – теллуриководородная кислота. Как видно из приведенных названий, все они строятся по единому правилу: к названию элемента присоединяется окончание "водородная", указывающее на особенности состава этих кислот.

Кислородсодержащие кислоты характеризуются общей формулой $H_m\text{Э}O_n$. Если ограничить их рассмотрение наиболее распространенными (опыт показывает, что это соответствует равенству $n=4$), то общие формулы кислот элементов IV, V, VI и VII групп должны иметь вид:



Кислоты первых двух типов способны, отщепляя молекулу воды, переходить в так называемую мета-форму (исходная форма кислоты носит название орто-формы):



Большинство элементов IV и V групп образуют и обе формы, например: H_4SiO_4 - орто-кремниевая кислота, H_2SiO_3 - мета-кремниевая кислота, H_3AsO_4 - орто-мышьяковая кислота, $HAsO_3$ - мета-мышьяковая кислота.

Названия кислородсодержащих кислот строятся из названий соответствующих элементов по общепринятым правилам русского языка (по-

строение прилагательного из существительного), например: H_2SeO_4 – селеновая кислота, HReO_4 – рениевая кислота.

Формулы *солей* – продуктов взаимодействия кислот и оснований – составляют по тем же общим правилам, определяя такое соотношение между двумя компонентами (атомами металла и кислотными остатками), которое обеспечивает электронейтральность формулы в целом.

Название соли состоит из названия элемента-металла и названия кислотного остатка. В случае бескислородных кислот названия кислотных остатков имеют окончание "ид": хлорид, бромид, теллуид, сульфид и т.п. Для кислородсодержащих кислот единым окончанием является "ат", при этом корневую основу составляют латинские или греческие названия элементов, например: сульфат, фосфат, арсенат, силикат, нитрат и т.п.

Соли можно подразделить на средние, кислые и основные.

Формульными компонентами *средних солей* являются атомы металлов и кислотные остатки, например: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия. В случае *кислых солей* к этим компонентам добавляются один или два атома водорода, а в случае *основных солей* – одна или две гидроксильные группы. В первом случае к названию соли добавляют приставки гидро- или дигидро-, во втором – гидрокси- или дигидрокси-. Так, кислую соль $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ называют гидросульфатом алюминия, а основную соль AlOHSO_4 – гидрокосульфатом алюминия.

Как формы соединений элементов, так и свойства этих соединений демонстрируют общую тенденцию (сопровождающуюся рядом отклонений и аномалий), отображающую периодический характер зависимости от зарядов ядер атомов элементов. Среди свойств соединений наиболее важными являются кислотно-основные и окислительно-восстановительные. Закономерности в их изменениях, а также иллюстрирующие их химические реакции будут рассмотрены ниже в соответствующих разделах главы "Превращение вещества". Некоторые основополагающие вопросы школьной программы, связанными с кислотно-основными свойствами, приведены в "Материалах для повторения".

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Периоды - горизонтальные строки элементов.

Группы - вертикальные столбцы элементов.

Подгруппы – А - главные (s- и p-элементы) и В - побочные (d- и f-элементы).

Номер периода - номер внешнего энергетического уровня в электронной формуле атома элемента.

Номер группы (для большинства элементов) - общее число валентных электронов (электронов внешнего энергетического уровня, а также предпоследнего d-подуровня, если он застроен неполностью).

Число элементов в периоде - максимальная емкость соответствующего энергетического уровня:

- 1 период – 2 элемента ($1s^2$)
- 2 период – 8 элементов ($2s^2 2p^6$)
- 3 период – 8 элементов ($3s^2 3p^6$)
- 4 период – 18 элементов ($4s^2 3d^{10} 4p^6$)
- 5 период – 18 элементов ($5s^2 4d^{10} 5p^6$)
- 6 период – 32 элемента ($6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$)
- 7 период – не завершен

Построение периодов – в начале: два s-элемента, в конце: шесть p-элементов. В четвертом и пятом периодах между ними помещается по десять d-элементов, а в шестом и седьмом к ним добавляются четырнадцать f-элементов.

В периоде - свойства элементов различаются между собой, т.к. электронные конфигурации валентных электронов их атомов различны.

В подгруппе - свойства элементов сходны между собой, т.к. электронные конфигурации валентных электронов их атомов сходны.

Причина периодичности свойств элементов заключается в периодической повторяемости сходных электронных конфигураций.

Классификация химических элементов по электронным конфигурациям их атомов (электронные семейства):

Название семейства	Тип конфигурации	Застраиваемые подуровни
<i>s</i> - элементы	ns^{1-2}	внешний (n) s-подуровень
<i>p</i> - элементы	$ns^2 np^{1-6}$	внешний (n) p-подуровень
<i>d</i> - элементы	$(n-1)d^{1-10} ns^{1-2}$	предвнешний (n-1)d-подуровень
<i>f</i> - элементы	$(n-2)f^{1-14} (n-1)d^{1-10} ns^2$	третий снаружи (n-2) f-подуровень

Свойства элементов

Металлические свойства (восстановительная активность) – способность атомов элементов к отдаче электронов.

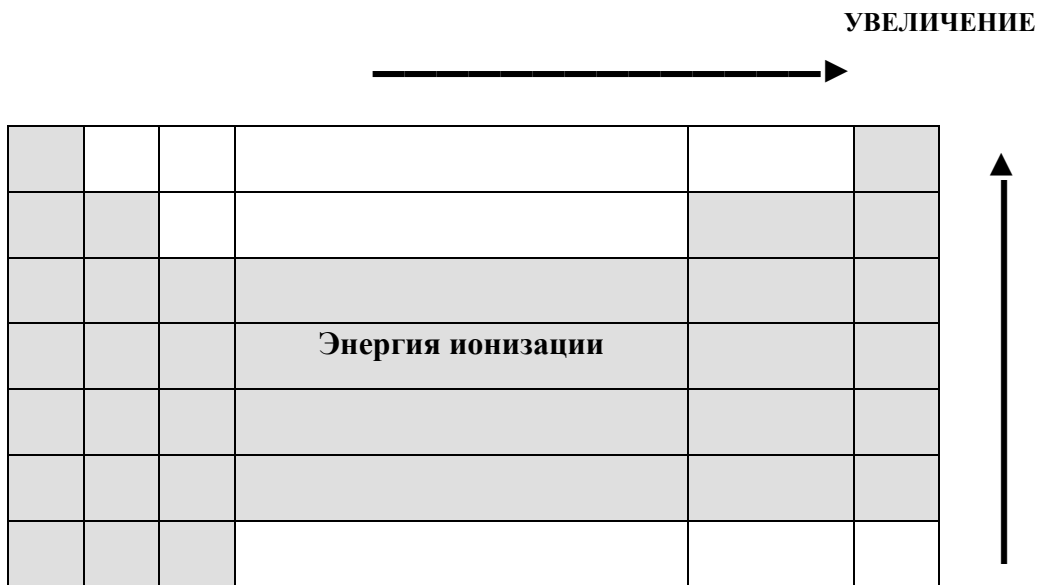
УСИЛЕНИЕ

←

			Металлические свойства		

↓

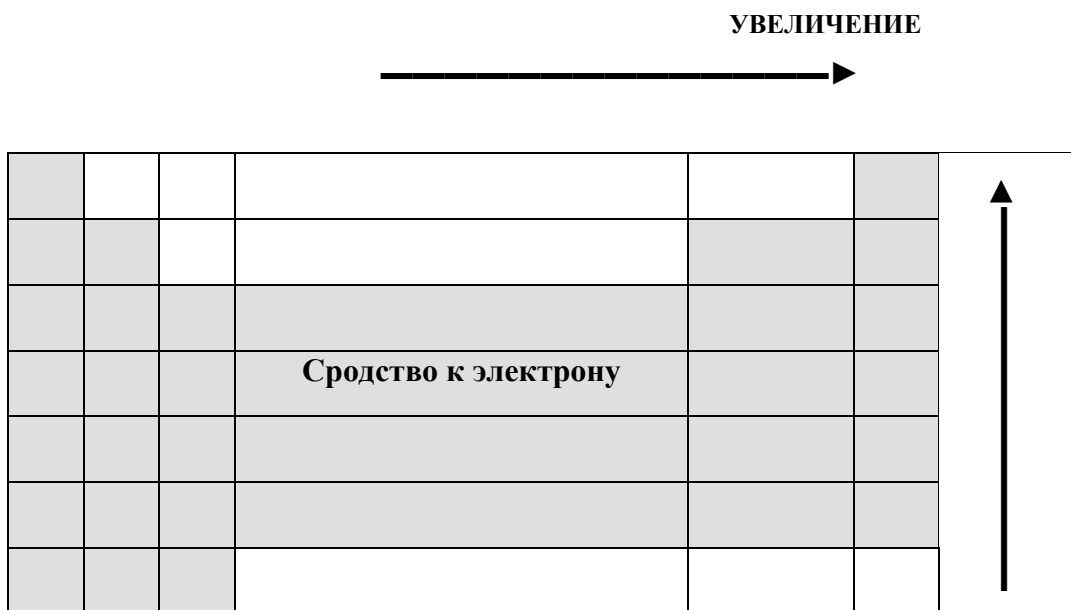
Энергия ионизации свойств – минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона от атома.



Неметаллические свойства (окислительная активность) – способность атомов элементов к присоединению электронов.



Энергия сродства к электрону - энергия, которая выделяется при присоединения электрона к нейтральному атому).



Электроотрицательность – способность атомов элементов к смещению электронной плотности.



УВЕЛИЧЕНИЕ



			Атомные радиусы				

Классификация химических элементов по свойствам:

металлы – элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 1 до 3 (подгруппы IA, IIA, IIIA, кроме элемента бора), а также германий, олово, свинец, сурьма, висмут и полоний;

неметаллы – бор и элементы главных подгрупп с числом валентных электронов от 4 до 7 (подгруппы IVA, VA, VIA, VIIA) кроме германия, олова, свинца, сурьмы, висмута и полония;

переходные элементы – элементы побочных подгрупп (IB–VIIB); в виде простых веществ ведут себя как металлы;

благородные газы – элементы подгруппы VIIIA, полностью застроенные энергетические подуровни s^2p^6 , для гелия s^2

Формы и свойства соединений элементов

Валентность - способность атомов элементов соединяться с другими атомами.

Степень окисления отождествляется с числом электронов, отдаваемых (положительная степень окисления) или присоединяемых (отрицательная сте-

пень окисления) атомами элемента в процессе взаимодействия с другими атомами.

Высшая (максимальная) степень окисления - номер группы в системе элементов (для большинства элементов).

Низшая (минимальная) степень окисления - равна разности $N_{\text{группы}} - 8$ (для неметаллов), равна нулю (для металлов).

Формулы химических соединений:

оксиды $\text{Э}_m\text{O}_n$, например, Sb_2O_5

гидроксиды:

• **основания** $\text{Э}(\text{OH})_m$, например, $\text{Ra}(\text{OH})_2$

• **кислоты:**

бескислородные $\text{H}_m\text{Э}$, например, HBr

кислородсодержащие $\text{H}_m\text{ЭO}_n$, например, H_2WO_4

соли:

бескислородных кислот $\text{Me}_m\text{Э}_n$, например, SrCl_2

кислородсодержащих кислот $\text{Me}_x(\text{ЭO}_n)_y$,

например, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Правило электронейтральности - алгебраическая сумма степеней окисления атомов, входящих в данную формульную единицу, должна быть равна нулю).

Свойства соединений элементов - кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

Кислотные свойства - соединения типичных неметаллов (IVA-VIIA подгруппы) и переходных элементов (элементов d-семейств), если их атомы находятся в высшей степени окисления.

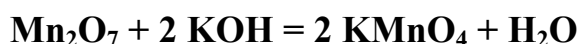
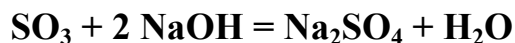
Химические реакции, доказывающие наличие кислотных свойств оксидов:

1. образование кислоты в реакции с водой, например:





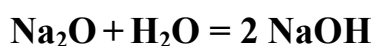
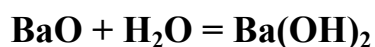
2. взаимодействие со щелочами с образованием солей соответствующих кислот, например:



Основные свойства - соединения типичных металлов (IA-IIIА подгруппы) и переходных элементов (элементов d-семейств), если их атомы находятся в степени окисления <3.

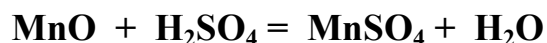
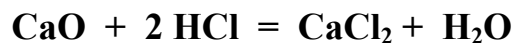
Химические реакции, доказывающие наличие основных свойств оксидов:

1. образование основания в реакции с водой, например:



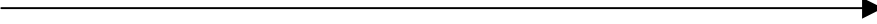
(в реакцию вступают оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов).

2. взаимодействие с кислотами с образованием солей, например:



Амфотерные свойства - сочетание кислотных и основных свойств. Амфотерные оксиды образуют: Be, Al и многие d-элементы (Zn, d-элементы с переменной валентностью, если степени окисления их атомов занимают промежуточные значения между минимальной и максимальной, например, Cr⁺³, Mn⁺⁴).

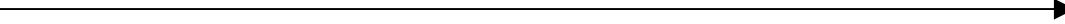
Общая закономерность изменения кислотно-основных свойств соединений переходных элементов (элементов d-семейства):

основные свойства	амфотерные свойства	кислотные свойства
		
степень окисления		
MnO, CrO	MnO ₂ , Cr ₂ O ₃	Mn ₂ O ₇ , CrO ₃

Восстановительные свойства - металлы и соединения, содержащие атомы неметаллов в низших степенях окисления.

Окислительные свойства - соединения неметаллов и переходных элементов в высших степенях окисления.

Окислительно-восстановительная двойственность - способность в одних химических реакциях играть роль восстановителя, а в других – окислителя (соединения элементов в промежуточной степени окисления их атомов).

восстановительные свойства	окислительно- восстановительная двойственность	окислительные свойства
		
степень окисления		
Mn, Cr H ₂ S, NH ₃	MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ SO ₂ , NO	Mn ₂ O ₇ , CrO ₃ SO ₃ , N ₂ O ₅

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

3.1. Введение

Большинство элементов существует в природе не в виде отдельных атомов, а в виде химических соединений. Взаимодействие между атомами приводит к образованию молекул или ионов.

Под химической связью понимают совокупность сил, удерживающих частицы (атомы или ионы) в пределах какого-либо образования, например, молекулы или кристалла. Например, атомы хлора и атомы водорода в молекуле хлороводорода HCl или катионы натрия и анионы хлора в кристалле поваренной соли (NaCl) связаны между собой химической связью, природа которой различна.

В зависимости от природы сил взаимодействия между частицами химическую связь подразделяют на несколько типов, из которых можно выделить следующие:

- ковалентная (неполярная и полярная),
- ионная,
- донорно-акцепторная,
- металлическая.

В ряде случаев образование химических связей происходит и между молекулами. В этом случае говорят о *межмолекулярных взаимодействиях*, примером которых может служить водородная связь.

Обсуждение химической связи при всем многообразии отдельных ее проявлений подразумевает ответ на два принципиальных вопроса: *почему?* и *как?* *Почему* достаточно устойчивые и стабильные нейтральные атомы стремятся образовать более сложные системы – молекулы? *Как* это происходит? Каков механизм образования химической связи?

3.2. Причины образования химической связи

На первый вопрос можно ответить, сравнив энергию двух модельных систем: системы двух изолированных атомов и системы, в которой эти два атома связаны химической связью.

Представим себе, что два атома водорода сближаются друг с другом из бесконечности (рис. 3.1.). На бесконечно большом расстоянии взаимодействия между атомами нет. Как только атомы входят в "зону действия" друг друга, между ними начинают действовать электростатические силы двух типов:

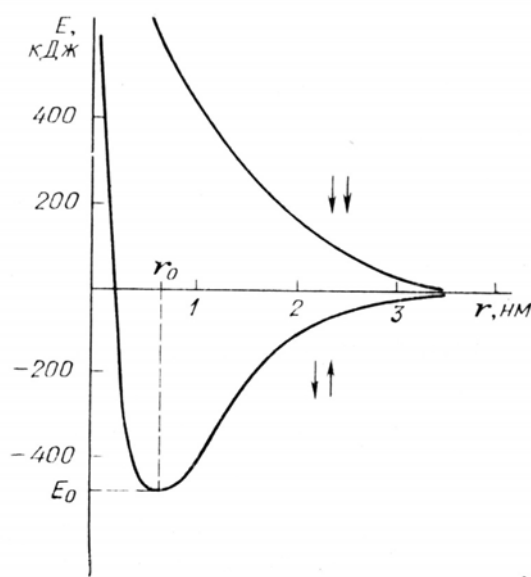


Рис. 3.1. Кривая потенциальной энергии для молекулы водорода (кривая Морзе)

силы притяжения (между ядром первого атома и электроном второго, ядром второго атома и электроном первого) и силы отталкивания (между ядром первого атома и ядром второго, между электроном первого атома и электроном второго). Соотношение между этими силами есть функция межъядерного расстояния: преобладание сил притяжения приводит к тому, что общая энергия системы начинает снижаться и достигает минимального значения при расстоянии r_0 , а на расстояниях $<r_0$ резко возрастают силы отталкивания, и энергия системы бесконечно возрастает. Состояние рассматриваемой системы, отвечающее межъядерному расстоянию r_0 , наиболее энергетически выгодно (потенциальная энергия двух взаимодействующих атомов минимальна). Именно в этом

состоянии осуществляется оптимальное соотношение между силами притяжения и отталкивания и образуется химическая связь. Расстояние r_0 является межъядерным расстоянием в молекуле, его называют *длиной связи*.

Квантово-механический анализ процесса сближения двух нейтральных атомов вносит в этот вывод некоторые дополнения: химическая связь между атомами образуется только в том случае, если спины электронов антипараллельны ($\uparrow\downarrow$). В случае параллельных спинов ($\uparrow\uparrow$) энергия системы монотонно возрастает, причем ее значения превосходят сумму энергий изолированных атомов при любых расстояниях между ними, и образования химической связи не происходит,

Итак, образование химической связи – процесс энергетически выгодный: его сопровождает выделение энергии. Энергию, которая выделяется при образовании химической связи между атомами, называют *энергией связи*. Величину этой энергии относят к одному моль связей и выражают в кДж/моль. Чтобы получить значение энергии одной связи, необходимо разделить мольную энергию на $6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Энергия химической связи является мерой ее прочности, поскольку именно столько энергии нужно затратить на разрыв этой связи (разделение атомов и удаление их на расстояние, на котором они не взаимодействуют друг с другом). Энергию связи определяют экспериментальным путем.

3.3. Механизм образования химической связи

Если энергетический аспект процесса образования химической связи является общим для различных ее видов, то механизм образования связи различается в зависимости от ее природы и характера.

В общем случае основной вклад во взаимодействие между атомами вносят электростатические силы притяжения между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами. Отсюда понятно, что перво-

степенное значение в процессе образования химической связи имеют электронные конфигурации взаимодействующих атомов.

Валентность элемента количественно характеризует возможности его атомов взаимодействовать с другими атомами. Термин “валентность” происходит от латинского “*valentia*” – “сила”. В 1852 г. Эдуард Франкланд выдвинул теорию, которая позднее стала известна как теория валентности. Согласно представлениям Э. Франкланда, каждый атом характеризуется определенной “способностью к насыщению”. Так, атом водорода соединяется только с одним атомом другого элемента, а атом кислорода – не менее, чем с двумя такими атомами. Поэтому водород одновалентен, а кислород характеризуется валентностью, равной двум.

Современные представления о природе химической связи базируются на *электронной теории валентности*, предложенной независимо Джильбертом Ньютоном Льюисом и Вальтером Косселем в 1916. С развитием квантовой механики возникла *спиновая теория валентности*. Обе теории рассмотрены ниже.

3.4. Ковалентная связь

Одной из наиболее ранних теорий, объясняющих, как атомы образуют молекулы, была теория Джильберта Ньютона Льюиса (1916 г.). Автор исходил из следующих соображений:

- в процессе образования химической связи каждый атом стремится достроить свою электронную оболочку до наиболее выгодной восьми-электронной оболочки соответствующего благородного газа - *правило октета* (исключение составляет атом водорода, для которого подобным "идеалом" является двухэлектронная структура гелия);
- в процессе взаимодействия между атомами происходит обобщение их валентных электронов (при условии равенства "вкладов") и образова-

ние общих (т.е. принадлежащих в равной степени обоим атомам) электронных пар;

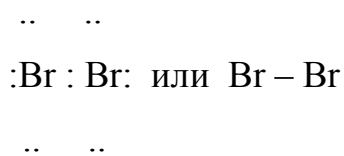
- число общих электронных пар, образовавшихся между двумя атомами, определяет **кратность химической связи** (одна пара – одинарная или **ординарная**, что означает "простая", две пары – двойная, три пары – тройная).

Химическая связь, образующаяся в результате обобщения атомами их валентных электронов, получила название **ковалентной**.

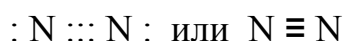
Процесс образования ковалентной связи можно наглядно отобразить с помощью так называемой **электронной схемы молекулы**, в которой электрон изображают точкой.

Составим в качестве примеров электронные схемы некоторых ковалентных молекул.

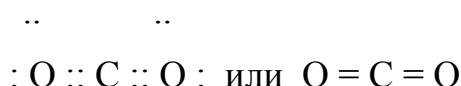
Молекула брома двухатомна: Br₂. Элемент бром является представителем VII группы периодической системы Д. И. Менделеева, следовательно, число валентных электронов в его атоме – семь. До октета недостает всего одного электрона, что и является причиной образования между атомами брома только одной общей электронной пары (каждый атом предоставляет по одному валентному электрону), а, следовательно, одинарной ковалентной связи:



Молекула азота, как и молекула брома, двухатомна: N₂. Однако в этом случае кратность связи между атомами иная. Элемент азот – представитель V группы периодической системы Д. И. Менделеева, а потому его атом является обладателем пяти валентных электронов. В этом случае до октета не достает трех электронов, что побуждает атомы предоставить в общее владение по три своих валентных электрона и образовать тройную ковалентную связь:



Наконец, примером двойной ковалентной связи может служить молекула диоксида углерода CO_2 . В этом случае во взаимодействие вступают атом углерода и два атома кислорода. Положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева: углерод находится в IV группе, кислород – в VI группе. Необходимость достроить электронную оболочку до октета требует два дополнительных электрона для атома кислорода и четыре дополнительных электрона для атома углерода. Обобщение электронов происходит согласно схеме:



Кроме кратности ковалентную связь можно охарактеризовать такими свойствами как насыщенность, полярность и направленность. Теория Льюиса в состоянии объяснить только два первых.

Под **насыщаемостью ковалентной связи** имеют в виду способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Иными словами, число образуемых атомом ковалентных связей (**ковалентность**), имеет определенные ограничения, связанные с особенностями электронной структуры этого атома.

Полярность ковалентной связи предполагает смещение общей электронной пары в направлении более электроотрицательного атома. Это приводит к возникновению положительного и отрицательного полюсов (отсюда и название). Атом с большей электроотрицательностью приобретает некоторый дробный (< 1) отрицательный заряд $-\delta$, т.к. электронная пара сдвинута в большей степени в его направлении, но полного перехода электрона (ему бы соответствовал полноценный заряд -1) не происходит. Атом с меньшей электроотрицательностью, напротив, приобретает частичный положительный заряд $+\delta$. На современном языке то же самое можно сформулировать так: различия в электроотрицательностях взаимодействующих атомов вызывает смещение электронной плотности, приводящее к нарушению симметрии в ее распределении между атомами.

Например, в молекуле бромоводорода HBr электронная плотность смещается в направлении более электроотрицательного брома. Связь H – Br полярна, атом водорода поляризован положительно, атом брома – отрицательно.

Очевидно, степень полярности одинарной ковалентной связи определяется величиной разности электроотрицательностей тех атомов, которые ее образуют (для кратных связей такой прогноз не всегда однозначен). Если эта разность невелика, связь является малополярной. И наоборот: с увеличением различий в электроотрицательности полярность связи возрастает.

Если разность электроотрицательностей равна нулю (чаще всего это происходит в том случае, когда во взаимодействие вступают атомы одного и того же элемента), образующаяся химическая связь называется **неполярной ковалентной связью**. Примерами могут служить двухатомные гомоядерные молекулы: H₂, Cl₂, Br₂, O₂, N₂ и т.п.

Напротив, если разность электроотрицательностей крайне велика (например, во взаимодействие вступают атом элемента с ярко выраженными металлическими свойствами и атом типичного неметалла), то разделение зарядов приобретает предельный характер: атом металла, теряя электроны, превращается в положительно заряженный ион, а атом неметалла, приобретая дополнительные электроны, переходит в состояние отрицательно заряженного иона. Электростатическое притяжение между разноименно заряженными ионами называют **ионной связью**.

К числу ионных соединений относятся, например, галогениды типичных металлов, в частности: KI, NaCl, BaS, CaBr₂ и т.п.

Термин "молекула" теряет для ионных соединений свой смысл по крайней мере для обычных условий, в которых каждый ионный кристалл можно представить как бесконечное чередование положительно и отрицательно заряженных ионов. Число ионов противоположного знака, окружающих данный ион, называют **координационным числом**. Его величина зависит от геометрических размеров ионов и удовлетворяет оптимальному соотношению сил при-

тяжения между разноименными ионами и сил отталкивания между одноименными ионами.

Например, в кристалле поваренной соли каждый катион натрия окружен шестью анионами хлора, а в окружении каждого аниона хлора находятся шесть катионов натрия. В особых условиях в газовой фазе удалось экспериментально получить ионную молекулу NaCl, что относится к разряду своеобразной химической экзотики.

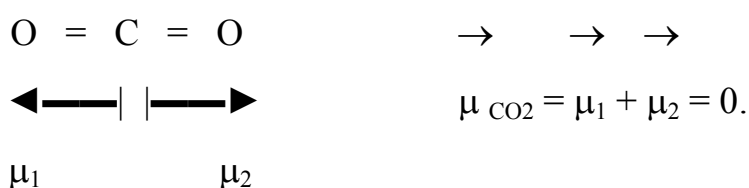
Ионная связь не обладает свойством направленности в пространстве, т.к. электростатические поля, образуемые ионами сферически симметричны, т.е. распространяются равномерно по всем направлениям в пространстве.

Полярность ковалентной связи выражается количественно в виде значений *электрического момента диполя* (μ).

В общем смысле диполь - это система из двух противоположных, но равных по абсолютной величине электрических зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Момент диполя – произведение величины заряда на это расстояние (единицы измерения – кулон*метр). Чем больше полярность ковалентной связи, тем больше и величина μ . Очевидно, электрический момент диполя неполярной ковалентной связи равен нулю.

Понятие электрического момента диполя применимо и к молекуле в целом. В этом случае под этим термином понимают результат векторного сложения величин μ для всех химических связей в данной молекуле. Геометрия молекулы играет при этом первостепенное значение.

Так, электрический момент диполя молекулы диоксида углерода равен нулю, несмотря на высокую полярность связей C = O. Причина этого явления заключается в линейной форме рассматриваемой молекулы:



Неполярный ковалентный и ионный типы химической связи являются двумя предельными вариантами полярной ковалентной связи. Можно говорить о своеобразной шкале, в которой минимум отвечает неполярной ковалентной связи, максимум – ионной связи, а промежуточное положение занимает полярная ковалентная связь. В зависимости от положения на этой подвижной шкале (определяемого природой данного химического соединения) можно говорить о степени полярности (степени ионности) полярной ковалентной связи или о частично ковалентном характере ионной связи – степени ее ковалентности. Следует отметить, что чисто ионная связь, также как и чисто ковалентная связи являются весьма идеализированными моделями. Можно лишь утверждать о *преимущественно* ионном или *преимущественно* ковалентном характере химических связей. Даже в галогенидах щелочных металлов эффективные заряды ионов меньше единицы (например, +0.83 у катиона натрия и -0.83 у аниона хлора в хлориде натрия).

Соединения элементов, расположенных в противоположных концах периодической системы Д. И. Менделеева, имеют преимущественно ионную природу. По мере сближения элементов по горизонтали (в пределах периода) ионный характер химической связи уменьшается, а ковалентный – возрастает. Предел такого сближения – связь между атомами одного и того же элемента. Иллюстрацией указанной закономерности могут быть, например, хлориды элементов третьего периода периодической системы. Полярность химической связи в этих соединениях уменьшается слева направо: от преимущественно ионного хлорида натрия к неполярной ковалентной связи в двухатомной молекуле хлора, между которыми располагаются прочие хлориды с широким диапазоном степени полярности химической связи.

3.5. Донорно-акцепторная связь

Рассмотренный в рамках модели Льюиса механизм образования ковалентной связи не является единственно возможным.

В ряде случаев электронные вклады участников процесса могут быть неравными: одна из взаимодействующих частиц (атом, ион или молекула) предоставляет сразу два электрона – готовую электронную пару – в общее владение с партнером по взаимодействию (атомом, ионом или молекулой), а вторая частица не вносит электронов вообще. Частицы первого типа называются **донорами** электронной пары, частицы второго – **акцепторами** электронной пары.

В результате такого, называемого донорно-акцепторным, взаимодействия образуется обычная ковалентная связь, поэтому правильнее говорить не "донорно-акцепторная связь", а "ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму". Различия между двумя механизмами образования ковалентной связи можно пояснить схемой:



донорно-акцепторный



донор акцептор

Характерный признак донорных свойств частиц – наличие у них электронных пар. Высокими донорными свойствами отличаются анионы галогенов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , At^-), характеризующиеся восьмиэлектронной оболочкой – электронным октетом, цианид-анион CN^- , гидроксид-анион OH^- , многие другие анионы. Из нейтральных молекул значительными донорными свойствами обладают молекулы воды и аммиака. В молекуле H_2O на атоме кислорода имеются две электронные пары, не занятые в образовании собственных химических связей в молекуле. Такие электронные пары называют **неподеленными**. Действительно, атом кислорода затрачивает только два из шести своих валентных электронов на образование связей О-Н. В молекуле NH_3 у атома азота имеется одна

неподеленная пара: на образование трех ковалентных связей N-H затрачено три из его пяти валентных электронов.

Согласно современным представлениям о донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи, электронные пары донора размещаются на вакантных (свободных от собственных электронов) орбиталях акцептора. Поэтому именно наличие таких свободных орбиталей у частицы и является показателем ее акцепторных свойств.

Классическим примером акцептора является катион водорода H^+ – частица, лишенная электронов вообще. Взаимодействие катиона водорода с молекулами воды и аммиака приводит к образованию катионов гидроксония H_3O^+ и аммония NH_4^+ , соответственно. Никакими экспериментальными методами исследования невозможно различить, какая из трех ковалентных связей в первом многоатомном ионе или какая из четырех – во втором образовались именно по донорно-акцепторному механизму.

Активные акцепторы – катионы переходных элементов, например: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ и т.п. Их акцепторные возможности обусловлены наличием свободных d-орбиталей. Акцепторные свойства характеризуют и катионы некоторых элементов других электронных семейств, например, Al^{3+} , Be^{2+} . Взаимодействие подобных акцепторов (не только катионов, но и нейтральных атомов) с разнообразными донорами приводит к возникновению особого класса химических соединений, называемых **комплексными соединениями**.

Химическую связь в комплексах называют **координационной связью**. Координационная связь чаще всего имеет преимущественно ковалентный характер, причем кратность ковалентной связи может быть > 1 .

Центральные атомы (чаще всего в их роли выступают катионы или нейтральные атомы металлов) в комплексных соединениях называют **комплексобразователями**, а координирующиеся вокруг них частицы – **лигандами**. Число лигандов определяет значение **координационного числа** комплексообразователя. В формуле комплексного соединения различают **внутреннюю** (ком-

плексный ион – комплексообразователь + лиганды) и *внешнюю* сферы. Первоначально образующийся *комплексный ион* (в зависимости от образующих его частиц он может быть катионом или анионом) электростатически взаимодействует с какими-либо простыми ионами, образуя с ними ионные связи. В химической формуле последний процесс отображается включением в внешнюю сферу координационной формулы *противоионов* для обеспечения ее электронейтральности. Например: $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $Na[Al(OH)_4]$. В ряде случаев координация лигандов относительно комплексообразователя приводит к образованию нейтральной системы. В этом случае внешняя сфера в координационной формуле отсутствует. Например: $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$.

Комплексные соединения находят широкое практическое применение в самых разнообразных областях науки и техники, играют значительную роль в живой природе. Так, гемоглобин и хлорофилл представляют собой координационные металлоорганические соединения. Комплексообразователями в них являются железо и магний, соответственно. Гемоглобин представляет собой гем (комплекс железа и органических лигандов), связанный с белком (глобином). Белковая часть гемоглобина неодинакова у различных живых организмов, а гем – един для всех (и для человека, и для кита, и для мухи). Определенная концентрация гемоглобина в крови – жизненно важный параметр для организма. Гемоглобин является переносчиком кислорода: в ходе биологических процессов с его участием происходит попеременное присоединение и высвобождение молекулы кислорода. Некоторые химические соединения, например сероводород или угарный газ (оксид углерода II), способны образовать с гемоглобином более прочные химические связи, чем кислород. Именно этим объясняется их токсичность, особенно высокая у угарного газа, легко образующегося в процессах горения (например, при пожаре). Угарный газ образует устойчивый комплекс с гемоглобином, блокирует его функцию переносчика кислорода в организме, вызывая его смерть.

3.6. Водородная связь

Водородная связь возникает в результате электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий с участием положительно поляризованного атома водорода. Такая частица обладает аномальными свойствами вследствие отсутствия внутренних электронных слоев, экранирующих ядро, чрезвычайно малых размеров и наличия значительных акцепторных способностей, что позволяет ей вступать не только в электростатические взаимодействия, но и проникать под электронные оболочки других атомов, взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму.

Водородная связь является примером *межмолекулярных взаимодействий*, т.е. образуется не между атомами в молекуле, а между молекулами в структуре вещества. Правда, среди сложных органических соединений встречается и внутримолекулярная водородная связь (например, это становится возможным при благоприятных взаимных ориентациях заместителей в циклических молекулах), но среди неорганических соединений такие примеры крайне малочисленны.

Для возникновения водородной связи между двумя молекулами необходимо:

- наличие атома водорода с достаточно большим частичным положительным зарядом в одной из них (т.е. собственные связи в этой молекуле должны быть полярными);
- наличие отрицательно поляризованного атома элемента с высокой электроотрицательностью и малыми размерами в другой.

Последнее обусловлено необходимостью обеспечения достаточно сильных электростатических полей.

Такие элементы, как фтор, кислород, азот вполне удовлетворяют этим требованиям. Поэтому именно их соединения и иллюстрируют главным образом понятие межмолекулярной водородной связи. Несмотря на то, что электроотрицательности других элементов, например, хлора или серы, сопоставимы по

величине с электроотрицательностями вышеперечисленных элементов, они не способны к образованию прочных водородных связей по причине относительно больших размеров их атомов.

Самым распространенным примером межмолекулярной водородной связи является лед – кристаллическое вещество, структурными элементами которого являются молекулы воды. Ковалентные связи в молекуле воды относятся к категории полярных: электронная плотность смещена в направлении более электроотрицательного атома кислорода. В результате этого смещения на атоме водорода имеется частичный положительный, а на атоме кислорода – частичный отрицательный заряд. Нарушение симметрии в распределении электронной плотности является причиной возникновения полюсов в молекуле воды. Угловое строение этой молекулы обуславливает разделение возникающих зарядов: отрицательный и положительный полюсы формируются на разных концах молекулы.

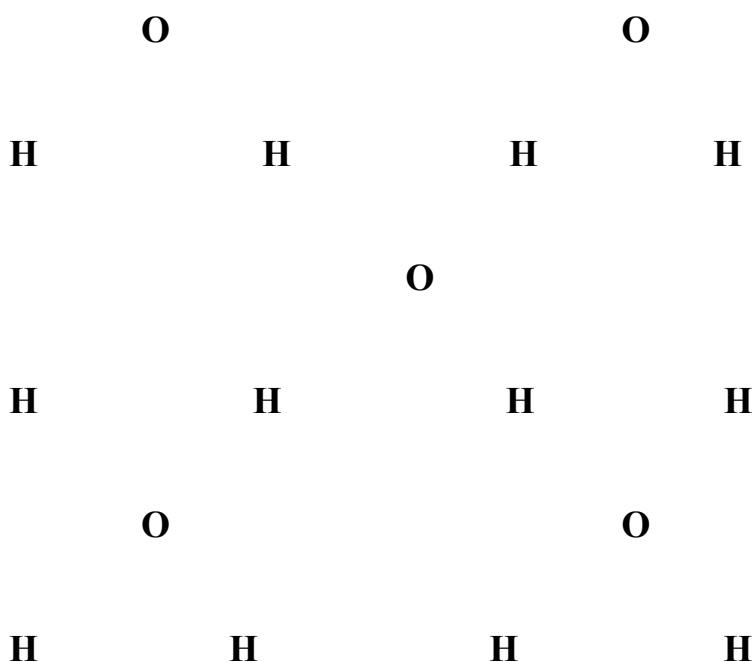


Рис. 3.2. Водородные связи в структуре льда

Кроме того, атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары, наличие которых придает ему донорные свойства. Следствием всех этих эф-

фектов является возникновение водородных связей между молекулами воды, занимающими узлы кристаллической решетки льда. При этом каждая молекула взаимодействует за счет двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар атома кислорода с четырьмя соседними, находящимися от нее на равных расстояниях.

Геометрически эта ситуация проявляется в образовании тетраэдрической структуры (рис. 3.2.). Такая высокосимметричная структура характерна для алмаза, поэтому ее называют алмазоподобной.

Прочность водородной связи в рассматриваемом случае весьма невелика, она значительно меньше прочности полярной ковалентной связи в молекуле воды. При таянии льда (температура 0°C) значительная часть водородных связей разрывается, при переходе из жидкого состояния воды в парообразное происходит разрыв всех оставшихся водородных связей.

Наличие межмолекулярных водородных связей оказывает решающее влияние на физические и химические свойства веществ. Именно водородные связи являются причиной столь выраженных аномалий в свойствах воды.

Свойства этого соединения совершенно не отвечают теоретическим прогнозам, которые можно построить, исходя из периодичности изменений свойств соединений элементов. Такие прогнозы применительно к воде резко расходятся с реальными свойствами этого соединения.

Так, при обычном атмосферном давлении вода должна была бы закипать при температуре -70°C , а замерзать при -90°C . Всем известно, что в действительности вода кипит при 100°C (на 170°C выше прогнозируемой температуры) и замерзает при 0°C (на 90°C выше расчетной точки замерзания). Лед должен был бы тонуть, а не плавать на поверхности воды. Сахар в воде должен был бы растворяться медленно и плохо, в лучшем случае несколько крупинок на стакан воды.

Поскольку свойства веществ являются проявлением особенностей их внутренней структуры, становится понятным, что необыкновенно высокие по сравнению с теоретически предсказанными температуры кипения и плавления

воды объясняются тем, что энергетические затраты, необходимые для перевода воды из жидкого состояния в газообразное или из твердого в жидкое, дополняются энергией, необходимой для разрыва водородных связей. Тетраэдрическая кристаллическая структура льда объясняет удивительную способность воды расширяться при замерзании.

Образование водородных связей между молекулами воды, наличием которой мы отчасти обязаны возможностью своего существования на этой планете, является несомненным благом для человечества. Если бы водородные связи не образовывались, наша планета лишилась бы всех природных водоемов – вода в них просто испарилась бы!

Аномально высокая энтальпия испарения воды, обусловленная наличием в ней водородных связей, делает воду эффективным средством охлаждения, что широко используется на практике. Частичное сохранение тетраэдрической структуры при переходе воды из твердого состояния в жидкое, по-видимому, может быть связано с высокой биологической активностью воды, получаемой при таянии льда.

Примером возникновения водородной связи существенно большей прочности, чем в структуре льда, является связь между молекулами фтороводорода.

Высокая электроотрицательность и малые размеры атома фтора обуславливают необыкновенно высокую прочность водородных связей, за счет которых множество полярных молекул HF связываются в бесконечно длинные зигзагообразные цепи $(HF)_n$. В кристалле "n" – бесконечно большая величина, в жидком состоянии "n" – порядка 100, в газовой фазе при температурах близких к точке кипения "n" принимает значения от 2 до 9.

Раствор фтороводорода в воде называется фтороводородной (тривиальное название – плавиковая) кислотой. Исходя из теоретического прогноза на основании положения элемента фтора в периодической системе Д. И. Менделеева, можно было бы ожидать, что фтороводородная кислота проявит наибольшие кислотные свойства среди родственных соединений других элементов таблицы элементов (фтор характеризуется максимальной электроотрицательно-

стью). На практике это не так – фтороводородная кислота относится к слабым кислотам. Причина такого несоответствия заключается в образовании водородных связей, не позволяющих фтороводородной кислоте проявить свою истинную реакционную способность.

Способность различных химических соединений к образованию водородных связей проявляется в их растворимости в воде: высокой растворимостью характеризуются те из них, которые способны образовать водородные связи с молекулами воды, причем более прочные, чем водородные связи в самой воде.

Водородные связи играют заметную роль в биохимических процессах. Например, механизм памяти человека включает в себя процессы образования и разрыва водородных связей.

3.7. Металлическая связь

Металлическая связь – химическая связь в металлах. Все металлы, кроме ртути, в обычном состоянии являются кристаллическими веществами. Специфика металлической связи заключается в том, что она относится к огромному количеству близко расположенных друг от друга атомов одного и того же элемента.

Простейшая модель внутренней структуры металлов (теория Друде – Лоренца) выглядит следующим образом.

Кристаллическая структура металлов построена из положительно заряженных ионов (катионов) и свободно перемещающихся "коллективизированных" электронов. Электроны не принадлежат какому-либо конкретному атому металла, они делокализованы между катионами. Катионы металла плотно упакованы в структуре.

Подобная модель дает достаточно удовлетворительные интерпретации некоторых свойств металлов. Так, высокие тепло- и электропроводности металлов можно объяснить способностью свободных электронов перемещаться (например, под действием внешнего электрического потенциала), а характерный

для металлических кристаллов “металлический блеск“ – высокой отражательной способностью, являющейся следствием плотной упаковки частиц в кристаллической решетке.

Формально металлическая связь в этой интерпретации сочетает в себе некоторые элементы ковалентной (обобщение электронов) и ионной (наличие заряженных частиц – катионов) связей, являясь промежуточной между первой и второй. Однако лишь квантово-механические методы позволяют строго и обоснованно охарактеризовать ее природу (см. раздел 3.8.3. "Зонная теория").

3.8. Химическая связь и квантовая механика

Существуют два квантово-механических метода интерпретации механизма образования ковалентной связи:

- метод валентных связей (метод ВС),
- метод молекулярных орбиталей (метод МО).

Первый из них (метод ВС) анализирует распределение электронной плотности в молекуле и дает возможность моделировать ее геометрию. Вторым (метод МО) акцентирует свое внимание на энергетических аспектах взаимодействия атомов в молекуле.

Оба метода – две стороны одной модели – квантово-механической модели молекулы. Исторически первым из них явился метод ВС. Метод ВС более нагляден, носит скорее описательный характер. Метод МО более "математичен", поскольку предполагает проведение расчетов энергетических уровней и подуровней в молекуле. И те, и другие проблемы решаются сегодня с применением компьютерной техники. Современная химия придает первостепенное значение количественным данным об энергетических состояниях молекул, поэтому метод МО более перспективен, и в настоящее время активно развивается.

3.8.1. Метод валентных связей (метод ВС)

Метод ВС является по сути дела переводом теории Льюиса на язык квантовой механики. Здесь также идет речь об обобщении электронов и образовании общих электронных пар, однако теперь об этом говорится так: при взаимодействии атомов в пространстве образуется некая область, в которой с равной вероятностью можно обнаружить электроны и одного, и другого атомов одновременно. Другими словами, происходит обмен электронами между атомами, при этом оба электрона находятся в поле двух ядер одновременно.

Поскольку за вероятность обнаружения электронов в пространстве "ответчают" атомные орбитали, то факт образования общей электронной пары может быть проиллюстрирован их перекрыванием. Область перекрывания орбиталей характеризуется повышенной электронной плотностью, обеспечивающей связывание между атомами.

В соответствии с принципом Паули спины обобщаемых атомами электронов должны антипараллельными. Очевидно, спаренные валентные электроны атомов не участвуют в этом процессе (однако, они являются главными участниками процесса образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму).

Итак, процесс образования химической связи в рамках квантово-механического метода ВС интерпретируется как перекрывание орбиталей неспаренных валентных электронов взаимодействующих атомов. Перекрывание орбиталей происходит в направлении, отвечающем максимальной симметрии и максимальной области перекрывания.

Поскольку орбитали обладают определенной геометрической формой, и их перекрывание происходит в заданном направлении, ковалентная связь направлена в пространстве, а молекулы обладают определенной геометрией.

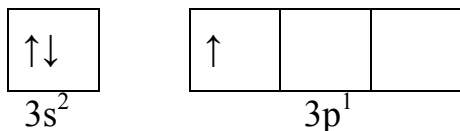
Направленность ковалентной связи получила таким образом свое обоснование (теория Льюиса не могла объяснить это свойство ковалентной связи).

Для того, чтобы определить, какие именно орбитали перекрываются при образовании химической связи между данными атомами, необходимо распределить валентные электроны атомов по квантовым ячейкам и выбрать из них только одиночные (неспаренные).

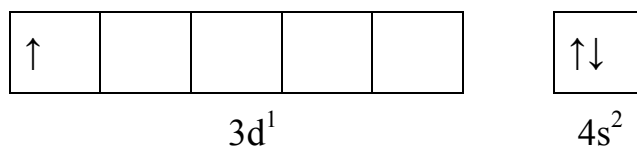
Число одиночных (неспаренных) валентных электронов атома называют его *спиновой валентностью (спин-валентностью)*. Спиновая валентность позволяет прогнозировать число ковалентных связей, которые может образовать атом данного элемента (его *ковалентность*). Для многих элементов спиновая валентность есть величина переменная.

Например, для атомов алюминия и скандия в *основном состоянии* (т.е. состоянии, отвечающем минимальной энергии атома) спиновая валентность равна 1:

Al



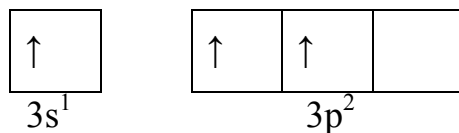
Sc



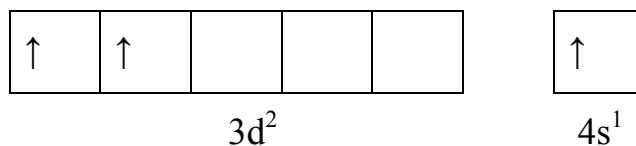
Наряду с основным состоянием для атомов многих элементов возможны и *возбужденные состояния*, возникающие при получении атомами дополнительной порции энергии и характеризующиеся переходом электронов в свободные квантовые ячейки, если таковые имеются на данном энергетическом уровне. При этом изменяется значение спиновой валентности элемента. Если же свободных квантовых ячеек на данном уровне нет, подобные электронные переходы невозможны, элемент характеризуется постоянной спиновой валентностью.

Для алюминия и скандия возможно лишь одно возбужденное состояние:

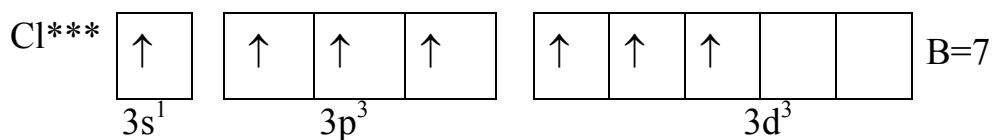
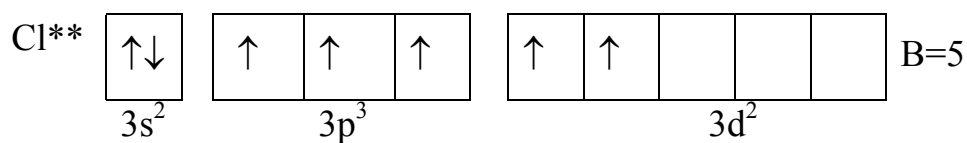
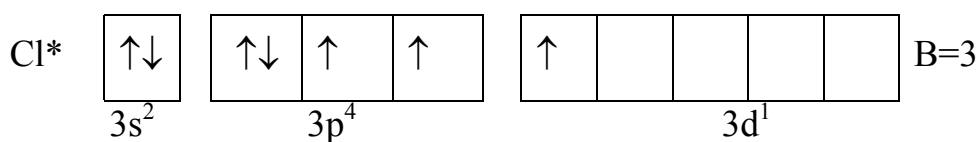
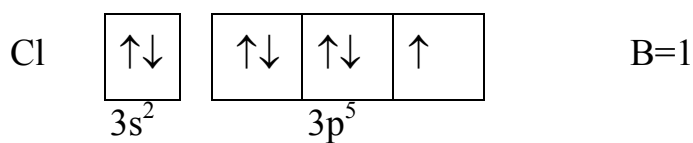
Al*



Sc*

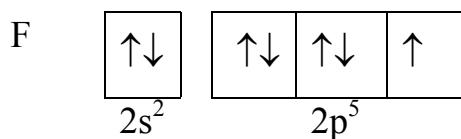


А такой элемент как хлор, наряду с основным состоянием, в котором его спиновая валентность равна 1, может находиться и в одном из трех возбужденных состояниях, которым отвечают значения спиновой валентности 3, 5 и 7, соответственно:



Переменная валентность хлора обусловлена наличием на третьем энергетическом уровне вакантных орбиталей 3d, на которые и переходят валентные электроны атома при получении им дополнительной энергии. У ближайшего "родственника" хлора – фтора таких вакантных орбиталей нет,

т.к. его валентные электроны относятся к s- и p-подуровням второго энергетического уровня, на котором d-подуровень отсутствует: F $2s^2 2p^5$

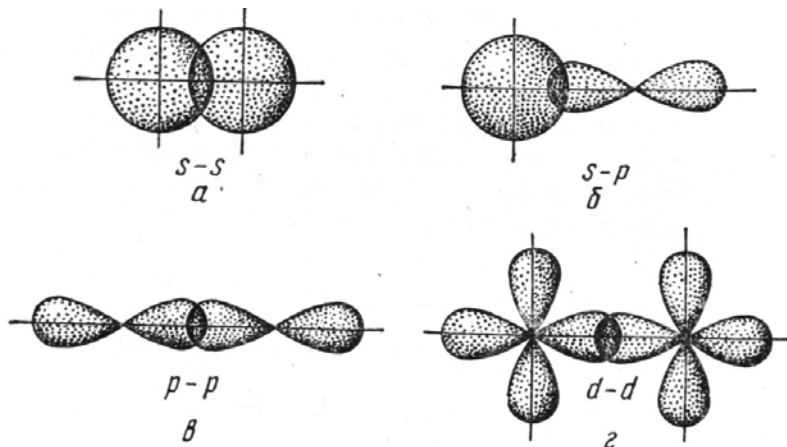


По этой причине спиновая валентность фтора постоянна и равна 1.

Следует отметить, что энергия, затрачиваемая на перевод атома в возбужденное состояние, в полной мере окупается энергией, выделяющейся в процессе образования химической связи. Поэтому атому энергетически выгодно проявлять свои валентные возможности в наибольшей степени.

Способы перекрывания орбиталей можно подразделить на несколько типов. Основание для подобной классификации носит исключительно геометрический аспект. Ограничимся наиболее простыми способами.

а)



б)

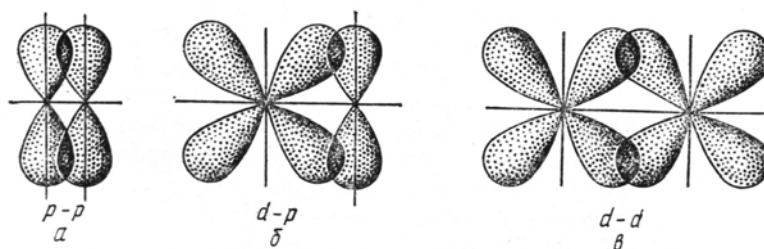


Рис. 3.3. Способы перекрывания орбиталей:
а) σ -перекрывание, б) π -перекрывание

Первый из них – ***σ-способ***. Его иногда называют лобовым способом перекрывания. В этом случае орбитали располагаются по линии, соединяющей ядра, и при этом возникает только одна область перекрывания (рис. 3.3а.).

Между двумя атомами в молекуле возможно только одна ***σ-связь***. Для двух s-орбиталей, одной s- и одной p-орбиталей, очевидно, такой способ перекрывания является единственно возможным.

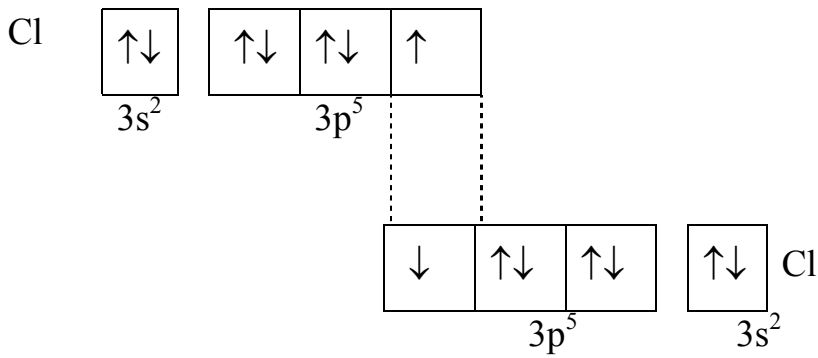
Две p-орбитали перекрываются ***σ-способом*** только в том случае, если они ориентированы вдоль одной прямой. ***σ-Способом*** перекрываются не только s- и p-орбитали, но и орбитали более сложной геометрической формы, например, гибридные (см. далее).

Две p-орбитали, расположенные по параллельным осям, могут перекрываться ***π-способом***, под которым подразумевается боковое перекрывание орбиталей с образованием двух областей перекрывания: над и под осью, соединяющей ядра (рис. 3.3б.). ***π-Связь*** возникает только в том случае, если два атома уже связаны между собой ***σ-связью***.

Для того, чтобы уяснить возможность бокового перекрывания p-орбиталей, полезно вспомнить о том, что атомные орбитали не могут иметь точно очерченных границ, т.к. вероятность зафиксировать электрон за пределами той условной поверхности, которая ограничивает область максимальной вероятности его обнаружения, не равна нулю. На схемах принято показывать ***π-связь*** условно, изображая p-орбитали на некотором расстоянии друг от друга и показывая факт их бокового перекрывания волнистой или пунктирной линией.

Рассмотрим примеры.

Пример 1. Охарактеризуем двухатомную молекулу хлора Cl₂ методом ВС. Схема распределения валентных электронов атома хлора по квантовым ячейкам представлена ниже:



При образовании молекулы взаимодействуют два р-электрона (по одному от каждого атома), причем их спины антипараллельны.

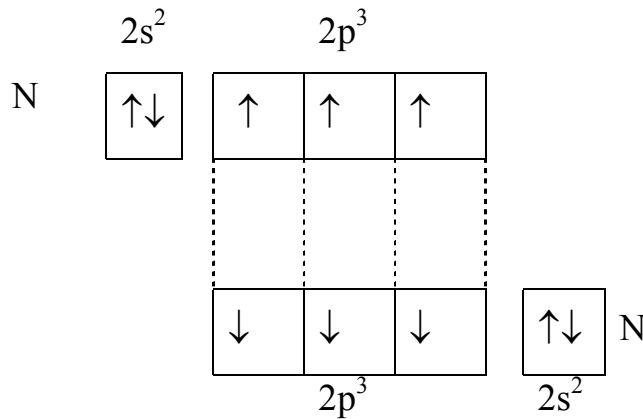
Этот процесс можно отобразить схемой перекрывания орбиталей (рис. 3.4.):



Рис. 3.4. Молекула Cl₂

В молекуле хлора одинарная ковалентная связь: Cl - Cl.

Пример 2. Пример молекулы с кратной связью: N₂. Конфигурация валентных электронов атома азота: $2s^2 2p^3$. В этом случае участниками процесса взаимодействия являются три неспаренных р-электрона каждого атома азота:



Три р-орбитали каждого атома азота располагаются в пространстве взаимно перпендикулярно – по соответствующим осям декартовой системы координат. Те орбитали разных атомов азота, которые оказываются ориентированными по одной и той же оси, перекрываются σ -способом, а те орбитали, которые в силу своего расположения оказываются взаимно параллельными – π -способом (рис. 3.5.). В итоге между атомами азота осуществляется трехкратное связывание: σ -связь + две π -связи, что соответствует тройной ковалентной связи в этой молекуле: $N \equiv N$.

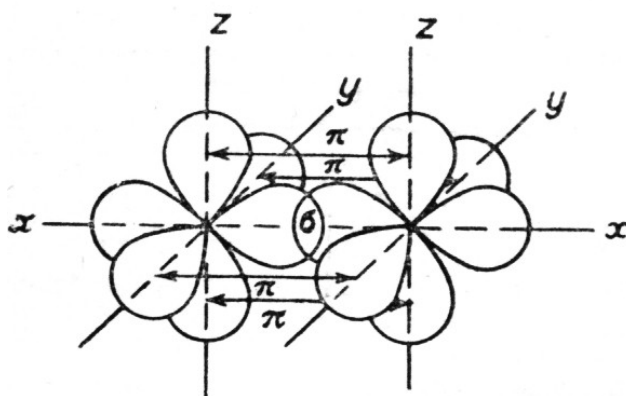


Рис. 3.5. Молекула N_2

В рассмотренных примерах рассуждения о геометрии молекулы вряд ли требуются: молекулы Cl_2 и N_2 содержат всего лишь по два атома. В более сложных молекулах подобные выводы делаются на основании схемы перекрывания орбиталей.

Пример 3. Молекула аммиака – NH_3 – построена из одного атома азота и трех атомов водорода. В процессе ее образования происходит перекрывание трех взаимно перпендикулярных р-орбиталей атома азота со сферическими водородными 1s-орбиталями (рис. 3.6.).

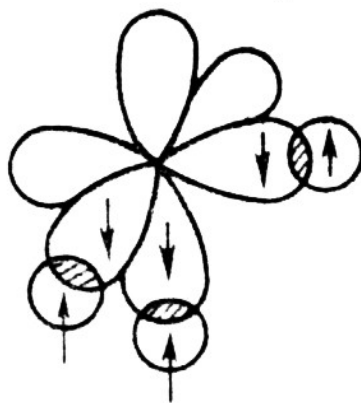
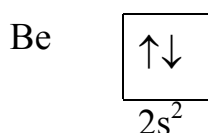


Рис. 3.6. Молекула NH₃

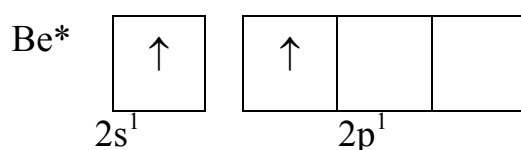
В этом случае четыре атомных ядра составляют геометрическую фигуру – пирамиду.

Пример 4. Дихлорид бериллия. Несмотря на принадлежность элемента бериллия к подгруппе типичных металлов (IIA), степень ковалентности образуемых им химических связей довольно велика.

Атом бериллия имеет два валентных электрона на 2s-подуровне, что соответствует конфигурации 2s². Распределение этих электронов по квантовым ячейкам дает нулевой результат для спиновой валентности этого элемента:



Очевидно, атом бериллия образует химическую связь, находясь не в основном, а в возбужденном состоянии. На втором энергетическом уровне кроме s-подуровня имеется еще и подуровень p, на который может перейти один из валентных электронов атома бериллия:



Из схемы следует, что при образовании химической связи с другими атомами атом бериллия должен использовать две совершенно разные по форме орбитали: одну s (сферическая форма) и одну p (гантелеобразная форма). Следовательно, ожидать равноценности двух его связей не приходится. Это противоречит экспериментальным данным: в BeCl_2 обе связи $\text{Be} - \text{Cl}$ равноценны и направлены под углом 180° друг к другу (молекула линейна).

Подобные противоречия возникают в любом случае, когда неспаренные валентные электроны атома занимают *разные* энергетические подуровни, в частности s и p . Разрешить эти противоречия удастся с помощью представлений о *гибридизации атомных орбиталей*.

Гибридные орбитали образуются в результате квантово-механического смешения разных по форме и энергии орбиталей, но равноценны между собой по этим параметрам (рис.3.7.).

Гибридные орбитали располагаются в пространстве по принципу максимальной симметрии. Их характер предопределяет геометрию молекулы в целом. Тип гибридизации орбиталей указывается с помощью символов вида: sp , sp^2 , sp^3 , d^2sp^3 и т.п., в которых указываются исходные орбитали и их число.

В случае *sp -гибридизации* две (по числу исходных) гибридные орбитали располагаются по одной прямой (под углом 180° друг к другу), обеспечивая линейную форму молекулы.

Три *sp^2 -гибридных орбиталей* образуют равносторонний треугольник (угол между связями в молекуле 120°), а четыре *sp^3 -гибридных орбиталей* – тетраэдр (угол между связями в молекуле $109^\circ 28'$).

Очевидно, для атома бериллия характерно sp -гибридное состояние, что в полной мере согласуется с экспериментальными данными: молекула линейна, обе связи $\text{Be} - \text{Cl}$ равноценны (рис. 3.8.).

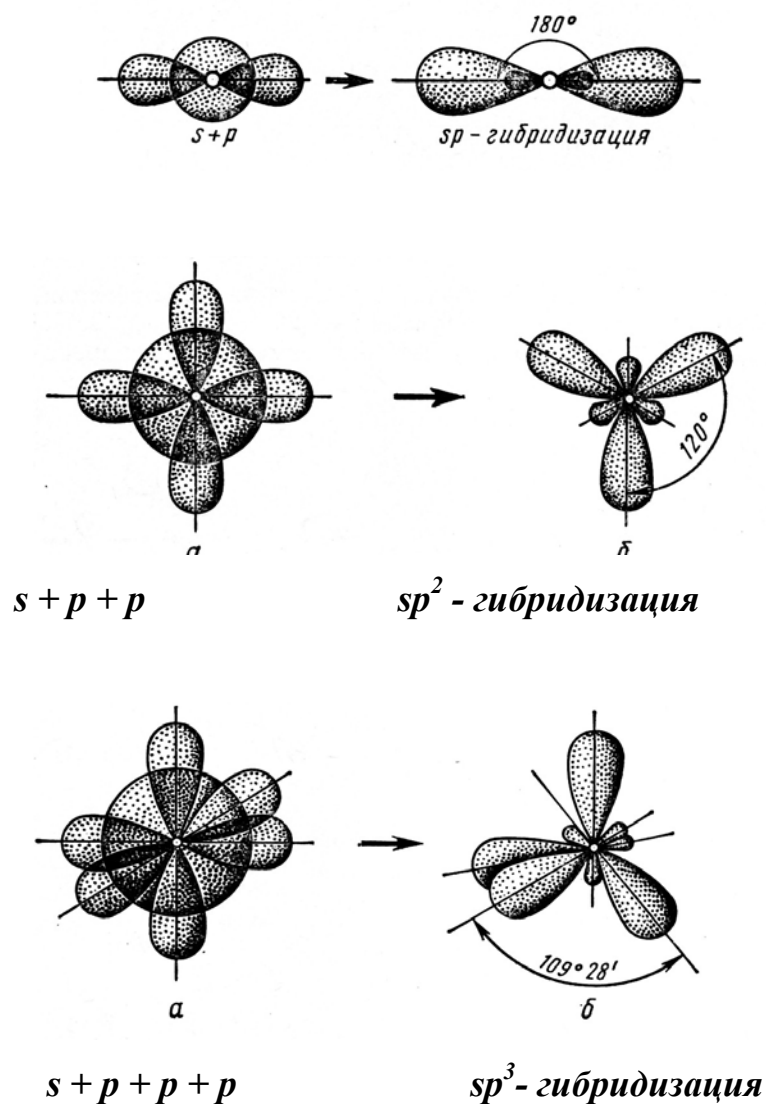


Рис.3.7. Гибридикация s- и p- орбиталей

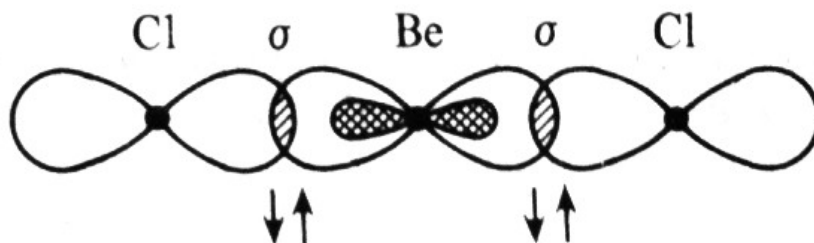
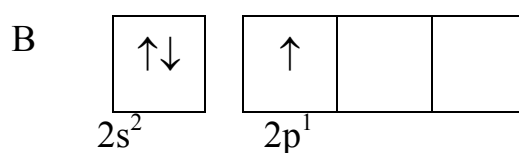


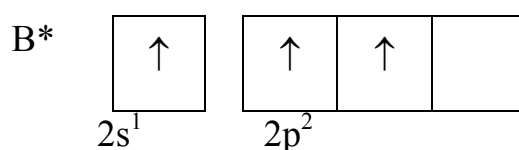
Рис. 3.8. Молекула BeCl₂

Примерами других гибридных состояний могут служить бор (sp^2 -гибридикация) и углерод (sp^3 -гибридикация).

Атом бора имеет валентную конфигурацию $2s^2 2p^1$:

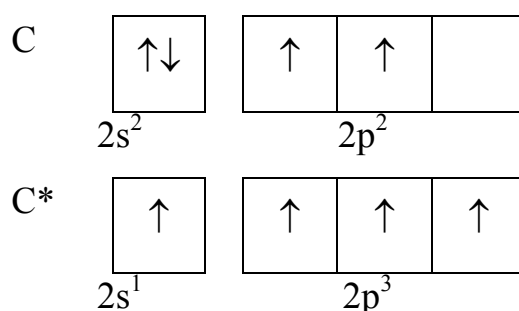


В большинстве своих соединений он трехвалентен. Такое валентное состояние атома бора является возбужденным и отвечает конфигурации $2s^1 2p^2$:



Химические связи атома бора с атомами других элементов образуются за счет перекрывания его sp^2 -гибридных орбиталей, что обуславливает плоскую треугольную форму молекулы, как, например, в гидриде бора BH_3 (рис. 3.9.).

Углерод – родоначальник огромного числа химических соединений, выделенных в особую область химии – органическую химию. Этот элемент во многом уникален, в том числе и в способности находиться во всех возможных гибридных состояниях (sp , sp^2 , sp^3).



В случае sp^3 -гибридного состояния, в котором задействованы все имеющиеся р-орбитали, атом углерода образует четыре одинарных ковалентных связи,

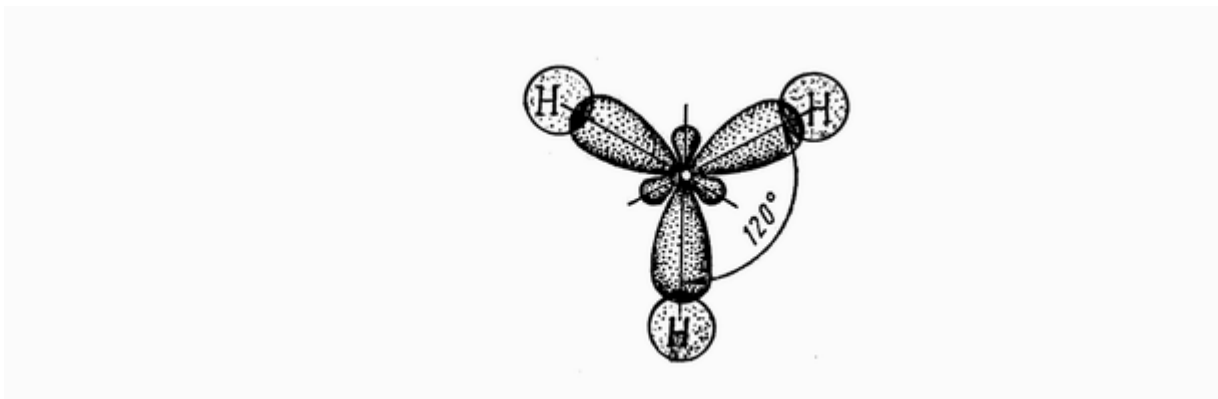


Рис. 3.9. Молекула BH_3

образуя тетраэдрические структуры. Это происходит, например, в молекуле метана и других алканов – предельных (насыщенных) углеводородов (рис. 3.10.).

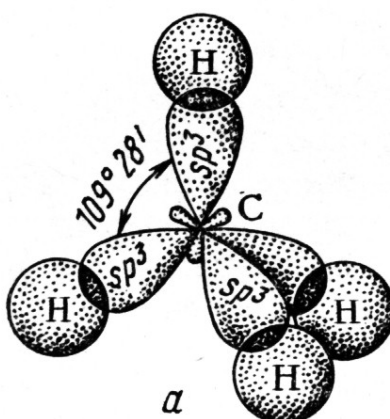


Рис. 3.10. Молекула CH_4

В образовании sp^2 -гибрида заняты только две p -орбитали, третья остается свободной. Такая гибридизация имеет место в соединениях с двойными $\text{C} = \text{C}$ связями, например, в алкенах. Так, в молекуле этена (этилена) $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ гибридные орбитали, перекрывающиеся друг с другом и с s -орбиталями атомов водорода, образуют плоскую фигуру – равносторонний треугольник, а свободные (не занятые в образовании гибрида) p -орбитали, ориентированные по параллельным осям, участвуют в перекрывании по π -типу. В итоге связь между углеродными атомами оказывается двойной ($\sigma + \pi$). На рис. 3.11. показаны

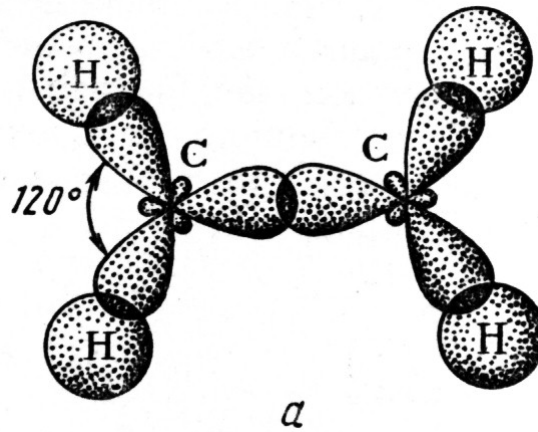


Рис. 3.11. Молекула $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$

ТОЛЬКО σ - СВЯЗИ В МОЛЕКУЛЕ ЭТЕНА.

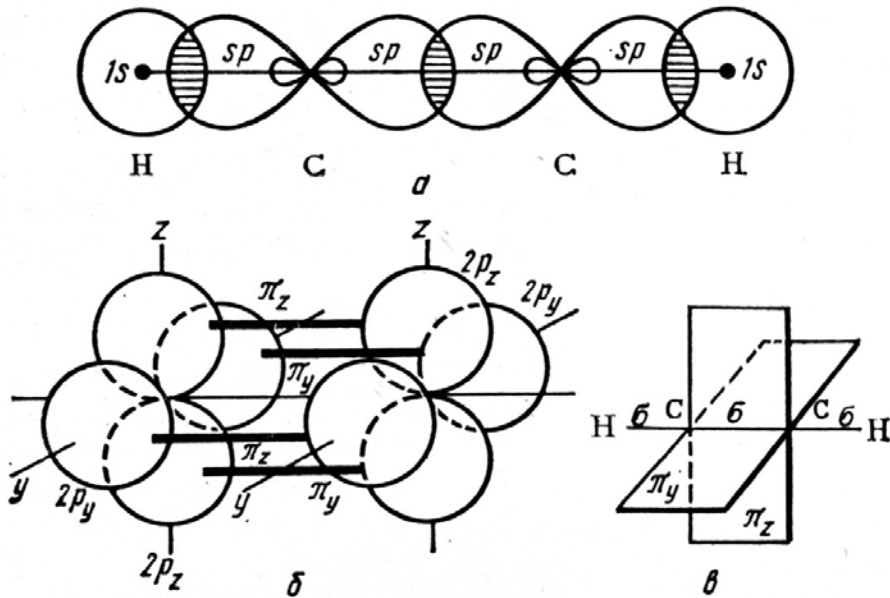


Рис. 3.12. Молекула $\text{HC} \equiv \text{CH}$

Наконец, атом углерода способен образовывать химические связи, находясь в sp -гибридном состоянии. Это происходит, например, в этине (ацетилене) $\text{HC} \equiv \text{CH}$ и других алкинах. В этом случае в образовании sp -гибрида занята только одна p -орбиталь, а две других остаются свободными. Перекрывание гибридных орбиталей друг с другом происходит по σ -типу, а свободные p -орбитали, ориентированные по параллельным осям, перекрываются попарно

друг с другом π -способом. В итоге связь между атомами углерода оказывается тройной ($\sigma + 2 \pi$) (рис. 3.12.).

3.8.2. Метод молекулярных орбиталей (метод МО)

Если метод ВС предполагает, что состояние атомов, образующих химическую связь, изменяется незначительно, поскольку взаимодействие затрагивает лишь их неспаренные валентные электроны, а внутренние электронные слои остаются неприкосновенными, то в основе метода МО лежат представления о том, что, входя в состав молекулы, атомы полностью лишаются своей индивидуальности.

Согласно этой модели молекула является качественно новой системой, в которой все электроны, принадлежащие до взаимодействия отдельным атомам, находятся в поле всех ядер одновременно. Состояние электронов в молекуле описывается таким же образом, как и состояние электронов в атоме, поскольку и атом, и молекула являются объектами одной и той же квантово-механической модели. Понятия энергетических уровней, энергетических подуровней, орбиталей остаются в силе. Только теперь они называются молекулярными. По аналогии с электронной формулой атома вводится понятие электронной формулы молекулы, в которой обозначения подуровней латинскими буквами s, p, d, f заменяются обозначениями с помощью греческих букв σ , π , δ .

В отличие от одноцентровых атомных орбиталей (одно ядро – один центр) *молекулярные орбитали* являются многоцентровыми (несколько ядер – несколько центров). Заполнение молекулярных орбиталей электронами подчиняется тем же закономерностям, что и заполнение атомных орбиталей: принцип наименьшей энергии, принцип Паули, правило Хунда.

Описание пространственного распределения и энергий электронов на молекулярных орбиталях обычно осуществляется с помощью математической процедуры, называемой *линейной комбинации атомных орбиталей* (ЛКАО). При этом исходными орбиталями для этой процедуры служат обычные атом-

ные орбитали (s, p, d, f). Линейная комбинация орбиталей подразумевает две математические операции: сложение и вычитание соответствующих волновых функций. Если взять за основу две s-атомных орбитали (например, водородные 1s-орбитали),

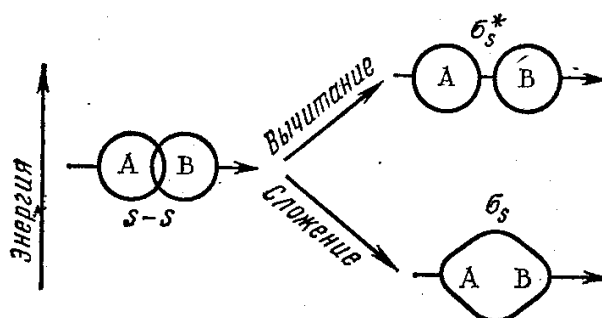


Рис. 3.13. Образование связывающей и разрыхляющей МО из s-АО

то проведение этих операций даст следующие итоги (рис. 3.13).

В результате первой операции (сложение) образуется молекулярная орбиталь, которая характеризуется повышенной электронной плотностью между ядрами и уменьшением ее за пределами межъядерной области. Такая МО называется *связывающей* и обозначается буквой σ . Орбиталь этого типа характеризуется более низкой энергией, чем исходные атомные орбитали (АО) – она энергетически выгодна.

В результате операции вычитания образуется *разрыхляющая* молекулярная орбиталь, отличающаяся минимумом электронной плотности между ядрами и повышенной электронной плотностью за пределами межъядерной области. Ее обозначают символом σ^* . Разрыхляющая орбиталь имеет более высокую энергию, чем связывающая орбиталь того же типа. По этой причине первоначально заселяются связывающие МО.

Результаты линейной комбинации p-орбиталей представлены на рис. 3.14. В этом случае из трех исходных p-орбиталей (p_x , p_y , p_z) образуются одна пара σ -орбиталей (связывающая и разрыхляющая) и две пары π -орбиталей (одна

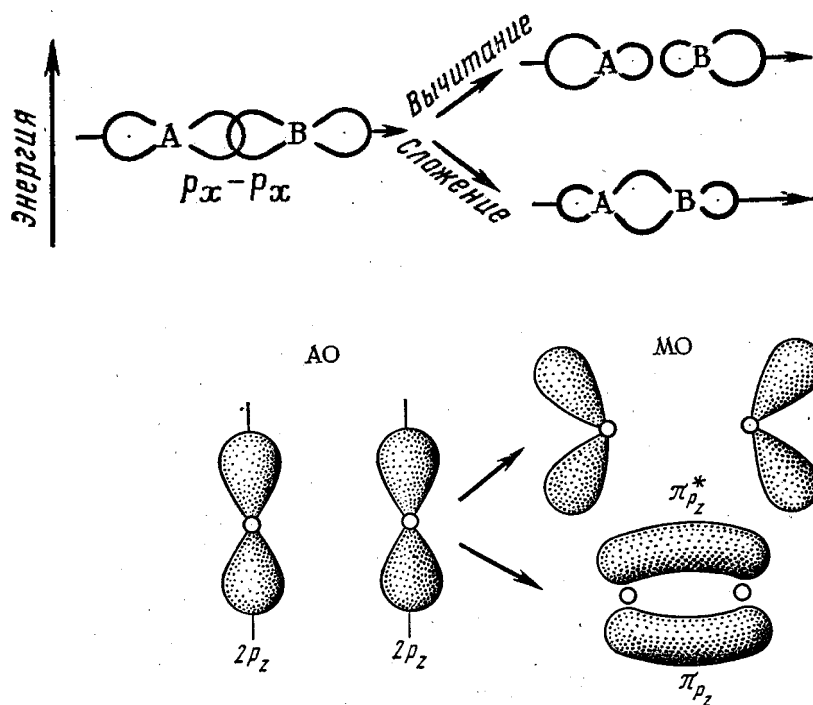
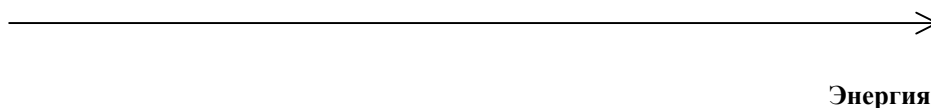
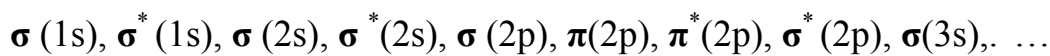


Рис. 3.14. Образование связывающих и разрыхляющих МО из p-АО

пара связывающих и одна – разрыхляющих). При этом σ -орбитали образуются из p-орбиталей, ориентированных по одной оси, а π -орбитали – из атомных орбиталей, расположенных по параллельным осям.

Как связывающая, так и разрыхляющая σ -молекулярные орбитали, могут быть заняты либо одним электроном, либо двумя электронами с противоположными спинами.

Последовательность заполнения молекулярных орбиталей электронами имеет вид:



Стабильность молекулы определяется соотношением количеств электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали.

Разность между числом электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие орбитали, деленная на 2, называется **порядком связи** в данной молекуле.

Итогом характеристики молекулы методом МО является **энергетическая диаграмма уровней**, в которой представлены (слева и справа) исходные атомные и образующиеся молекулярные (в центре) орбитали, заполненные соответствующим числом электронов.

Подобная диаграмма, отображающая процесс образования молекулы водорода из двух водородных атомов, представлена на рис. 3.15.

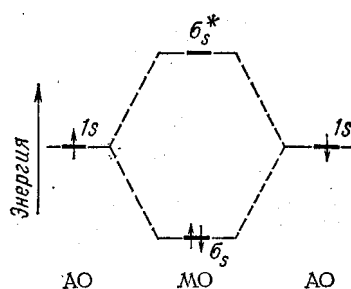


Рис. 3.14. Молекулярные орбитали в молекуле водорода

По аналогии с электронной формулой атома водорода $1s^1$ можно построить электронную формулу молекулы водорода: $(\sigma 1s)^2$. Здесь указан тип молекулярной орбитали (σ), тип атомных орбиталей, из которых она получена ($1s$) и число электронов, которые эту молекулярную орбиталь занимают (2 – верхний индекс).

Поскольку два электрона в молекуле водорода занимают связывающую орбиталь, а разрыхляющая орбиталь остается незанятой, порядок связи в молекуле H_2 равен: $(2-0)/2 = 1$.

Метод МО успешно интерпретирует и прогнозирует ряд свойств молекул, в том числе магнитные (метод ВС. этого сделать не может). Частица является

парамагнитной, если в ее электронной структуре имеются неспаренные электроны. Если такие электроны отсутствуют, частица диамагнитна.

Простое объяснение парамагнетизма молекулы кислорода было одним из первых практических достижений метода МО.

Действительно, заселение молекулярных орбиталей в молекуле кислорода

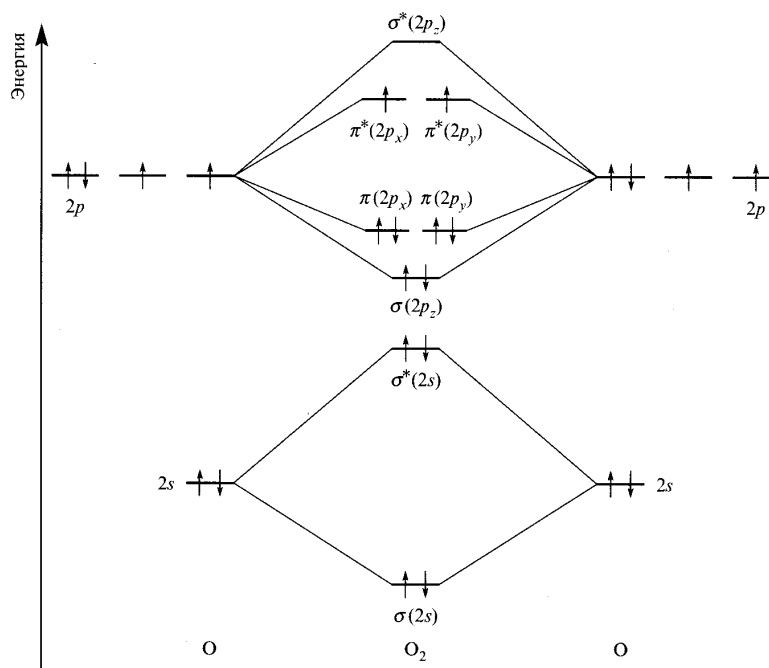
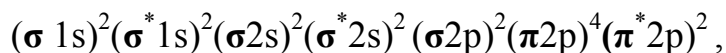


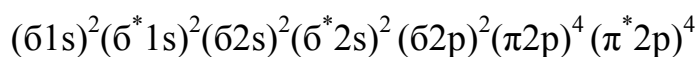
Рис. 3.16. Молекулярные орбитали в молекуле кислорода (1s – АО не показаны; ядра атомов лежат по оси z)

шестнадцатью электронами приводит к следующему результату: на π^* -орбитали оказываются два неспаренных электрона (рис. 3.16). Электронная формула молекулы O_2 выглядит следующим образом:



а порядок связи в этой молекуле оказывается равным $(6 - 2)/2 = 2$.

Двухатомная молекула фтора (F_2) - диамагнитна. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для этой молекулы имеет вид (рис. 3.17). В этом случае все электроны, занимающие МО в этой молекуле являются спаренными. 18 электронов молекулы фтора распределены по молекулярным орбиталям так:



Кратность связи в этой молекуле составляет: $(8 - 6)/2 = 1$.

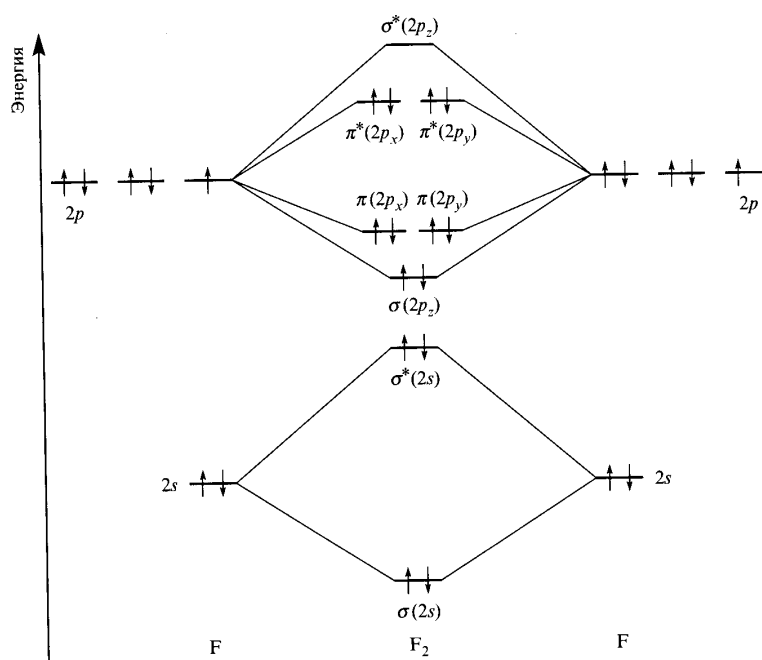


Рис. 3.17. Молекулярные орбитали в молекуле фтора ($1s$ – АО не показаны; ядра атомов лежат по оси z)

3.8.3. Зонная теория

Применение метода МО не к отдельно взятой молекуле, а к более сложным объектам – кристаллам (в частности, к металлам) привело к появлению так называемой **зонной теории вещества**. Как и сам метод МО, зонная теория – это модель электронного строения твердых веществ, представляющая распределение электронов по энергии. Модель эта довольно абстрактна, но вместе с тем она достаточно успешно интерпретирует многие экспериментальные факты, связанные с физическими и химическими свойствами этих веществ.

Если мысленно представить себе процесс сближения множества изолированных атомов, приводящий к образованию кристаллической структуры, то нетрудно понять, что на определенных расстояниях все электроны сближающихся атомов начинают взаимодействовать друг с другом, причем наиболее активно

взаимодействуют валентные электроны – электроны, находящиеся на внешних атомных орбиталях.

В рамках метода МО это взаимодействие можно смоделировать образованием молекулярных орбиталей. При сближении двух атомов образуются две МО, при сближении четырех атомов – четыре МО, при сближении бесконечного множества атомов – бесконечное множество МО. Эти орбитали охватывают всю совокупность взаимодействующих частиц. Все множество электронов образует единое электронное облако, простирающееся на весь кристалл.

Число молекулярных орбиталей, образующихся при взаимодействии множества атомов, очень велико. Кроме того, частицы, составляющие кристалл, располагаются на крайне малых расстояниях друг от друга. Это приводит к возникновению системы очень близких друг к другу энергетических уровней. Близость этих уровней такова, что они образуют практически непрерывную **зону**.

Энергетическую зону, характеризующую кристалл, принято подразделять на **валентную зону** и **зону проводимости**. Эти зоны разделены некоторым энергетическим барьером, называемым **запрещенной зоной**. Валентная зона характеризуется более низкими значениями энергии.

Свойства веществ, и в первую очередь электропроводность, определяются взаимным расположением этих зон (разумеется, в шкале энергий!).

В металлах (рис. 3.18.) запрещенная зона вообще отсутствует, валентная зона и зона проводимости перекрываются. Отсутствие запрещенной зоны позволяет электронам беспрепятственно мигрировать из валентной зоны в зону проводимости, обеспечивая высокие тепло и электропроводность металлов. Еще одно из характерных для металлов свойств – пластичность – объясняется тем, что смещение атомов относительно друг друга в металлическом кристалле происходит без разрыва каких-либо химических связей (все валентные электроны делокализованы по кристаллической решетке и направленных химических связей нет). В кристаллах с направленными ковалентными связями любое

смещение атомов связано с разрывом таких связей и приводит к разрушению кристалла.



Рис. 3.18. Зонная структура металлов

Зонная модель позволяет также объяснить присущий металлам специфический блеск. Электроны металла способны поглощать кванты света, переходя на более высокие энергетические уровни в валентной зоне или в зоне проводимости, а затем возвращаться на более низкие энергетические уровни, "возвращая" эти кванты. Наличие большого числа близких энергетических уровней приводит к тому, что свет, падающий на металлический кристалл, отражается им практически полностью.

В полупроводниках (рис. 3.19.) валентная зона заполнена, зона проводимости пуста, запрещенная зона невелика. Сравнительно небольшая высота

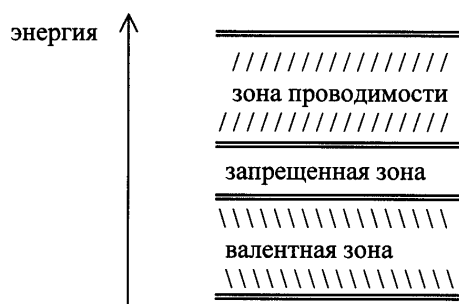


Рис. 3.19. Зонная структура полупроводников

энергетического барьера, характеризующего запрещенную зону, приводит к тому, что электропроводность полупроводника легко обеспечивается либо вве-

дением примесей (что уменьшает высоту барьера), либо подачей энергии извне (что повышает энергию электронов). Возбуждение электронов может быть проведено нагреванием (терморезисторы), освещением (фоторезисторы) или с помощью внешнего потенциала (теристоры).

В изоляторах (диэлектриках) (рис. 3.20.) валентная зона заполнена, а зона проводимости, как и в полупроводниках, пуста. Однако в этом случае ширина запрещенной зоны настолько велика, что электроны не могут ее преодолеть и перейти из валентной зоны в зону проводимости.

Ширину запрещенной зоны можно снизить сближением атомов при высоких давлениях. Например, алмаз и кварц при обычных условиях являются диэлектриками, а при давлениях в несколько мега-паскалей переходят в металлическую форму. При очень высоких давлениях даже водород приобретает свойства металла (так называемый "металлический водород").

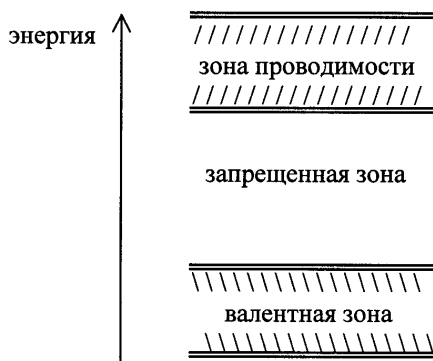


Рис. 3.20. Зонная структура изоляторов

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ

Химическая связь – совокупность сил, удерживающих атомы или ионы в пределах некоторых образований (молекул или кристаллов).

Классификация химических связей:

- ковалентная,

- ионная,
- донорно-акцепторная,
- металлическая.
- водородная (как пример межмолекулярных взаимодействий).

Ковалентная связь образуется за счет обобщения атомами своих валентных электронов и образования общих электронных пар. Каждый атом вносит в общее владение с партнером одинаковое число электронов:



Ионная связь – электростатическое притяжение между разноименно заряженными ионами (катионами и анионами). Образуется в результате переноса электронов от одного атома к другому.

Донорно-акцепторная связь – ковалентная связь, образованная по особому (донорно-акцепторному) механизму: частица - донор размещает имеющиеся у нее электронные пары на свободные орбитали частицы - акцептора.

донорно-акцепторный



Металлическая связь – химическая связь в металлах, характеризующаяся взаимодействием свободных, делокализованных по всей кристаллической решетке электронов с катионами металла, находящимися в ее узлах.

Водородная связь – как правило, межмолекулярная связь, возникающая между молекулами в результате совокупности электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий с участием положительно поляризованного атома водорода.

Основные характеристики ковалентной связи:

- энергия,
- длина,
- насыщаемость,
- кратность,
- полярность,

- направленность в пространстве.

Энергия связи – энергия, которая выделяется при образовании молекулы из атомов или энергия, которую нужно затратить на разрыв этой связи (разделение атомов и удаление их на расстояние, на котором они не взаимодействуют друг с другом).

Длина связи – межъядерное расстояние между атомами в молекуле.

Насыщаемость связи – число образуемых атомом ковалентных связей имеет определенные ограничения, связанные с его валентными возможностями (особенностями электронной структуры атома).

Кратность ковалентной связи - число общих электронных пар между каждой парой атомов: одинарная – одна пара, двойная – две пары, тройная – три пары.

Электронная схема молекулы:

- определить число валентных электронов каждого атома по номеру группы в периодической системе Д. И. Менделеева;
- выяснить, сколько электронов необходимо каждому атому для достижения восьмиэлектронной структуры (октета);
- нарисовать схему обобщения электронов между атомами, учитывая необходимость равного вклада участников и изображая электрон точкой.

Полярность одинарной ковалентной связи определяется разностью электроотрицательностей взаимодействующих атомов. Предельными вариантами полярной ковалентной связи являются неполярная ковалентная и ионная связи.



Разность электроотрицательностей	Характер элементов А и В	Тип химической связи А – В	Примеры
Равна нулю	неметаллы, А и В -атомы одного и того же элемента	неполярная ковалентная	O ₂ , Br ₂ , N ₂
Не равна нулю $\Delta EN < 1.8$	неметаллы, А – менее электроотрицательный, В – более электроотрицательный	ковалентная полярная, А поляризован положительно, В поляризован отрицательно	HBr, NH ₃ , HI, H ₂ S
Очень велика $EN_B \gg EN_A$ $\Delta EN > 1.8$	А – типичный металл, В – типичный неметалл	ионная, $A \rightarrow A^+$, $B \rightarrow B^-$	KCl, BaBr ₂ , LiF, CsI

Направленность ковалентной связи - следствие наличия у атомных орбиталей определенной геометрической формы и определенное (фиксированное в пространстве) направление их перекрывания.

Метод ВС

Для решения задачи по характеристике молекулы методом ВС необходимо:

- составить электронные формулы атомов элементов,

- выбрать валентные электроны,
- распределить их по квантовым ячейкам,
- выбрать неспаренные электроны,
- нарисовать схему перекрывания орбиталей, соответствующих этим неспаренным электронам,
- определить геометрическую форму молекулы.

Гибридизация атомных орбиталей

Исходные орбитали	Тип гибрида	Геометрическая форма
	sp	линейная
	sp ²	плоская треугольная
	sp ³	тетраэдрическая

Метод МО

Связывающие орбитали - повышенная электронная плотность между ядрами, **разрыхляющие орбитали** - минимальная электронная плотность в межъядерном пространстве;

Порядок связи в молекуле: разность между числом электронов, занимающих связывающие и разрыхляющие орбитали, деленная на 2.

Энергетическая диаграмма уровней: слева и справа - исходные атомные орбитали, в центре - образующиеся молекулярные орбитали, заполненные соответствующим числом электронов.

Обозначения молекулярных орбиталей: σ , π (связывающие) и σ^* , π^* (разрыхляющие).

Электронная формула молекулы: составляется по тем же правилам, что и электронная формула атома.

Например, для водорода: $(\sigma 1s)^2$. Здесь: σ – тип молекулярной орбитали, $1s$ – тип атомных орбиталей, из которых она получена, верхний индекс (2) – число электронов, которые эту молекулярную орбиталь занимают.

Библиографический список

Основной:

1. Суворов А. В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб: Химия, 1994 – 2001.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1983–1988
3. Степин Б. Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994.
4. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2003.

Дополнительный:

5. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. – СПб.: Лань, 2003.
6. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс. – М.: НЦ ЭНАС, 2001
7. Фримантл М. Химия в действии. – М.: Мир, 1991-1998.
8. Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. М.: Мир, 2002.

ПЕРЕЧЕНЬ УМЕНИЙ

№	Тема	Необходимо уметь:
1.	Строение атома	<ol style="list-style-type: none"> 1. определять состав ядра (число протонов и нейтронов) атома данного элемента, 2. составлять уравнения ядерных реакций, 3. составлять электронную формулу атома, 4. находить валентные электроны атома, 5. распределять валентные электроны по квантовым ячейкам, 6. определять спиновую валентность элемента в стационарном и возбужденных состояниях
2.	Периодическая система Д. И. Менделеева	<ol style="list-style-type: none"> 1. объяснять связь между положением элемента в таблице (период, группа подгруппа) и электронной конфигурацией его атомов (номер последнего энергетического уровня, число валентных электронов, электронное семейство), 2. сравнивать (в терминах «больше — меньше») степень проявления металлических и неметаллических свойств, величины энергий ионизации, энергий сродства к электрону, электроотрицательности элементов, расположенных в одном и том же периоде или в одной и той же подгруппе таблицы, 3. сравнивать силу кислот и оснований на основании положения соответствующих элементов в таблице, 4. составлять химические формулы высших оксидов и гидроксидов элементов на основании их положения в таблице, 5. анализировать кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства соединений элементов на основании их положения в таблице.
3.	Химическая связь и строение молекул	<ol style="list-style-type: none"> 1. определять тип химической связи (ковалентная неполярная, ковалентная полярная, ионная) по разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов, 2. характеризовать ковалентные молекулы с помощью теории Льюиса (электронные схемы молекул) и определять кратность связи, 3. изображать схемы перекрывания атомных орбиталей (метод ВС) и делать выводы о геометрии молекул. 4. строить энергетические диаграммы уровней в молекуле и составлять электронные формулы молекул (метод МО).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Каковы экспериментальные доказательства сложного строения атома?
2. Охарактеризуйте электрон, протон и нейтрон.
3. Что такое "кварки"?
4. Перечислите модели атома и дайте сравнительную характеристику каждой из них.
5. Каковы особенности явлений микромира, требующие квантово-механического подхода к их описанию?
6. Что такое "квант энергии"?
7. Как понимать термин "корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц"?
8. Сформулируйте принцип неопределенности В. Гейзенберга. В чем его смысл?
9. Что такое волновая функция? Каков ее физический смысл?
10. Приведите волновое уравнение Э. Шредингера. Каков его физический смысл?
11. Что понимается под термином "электронная орбиталь"?
12. Сформулируйте принцип Паули. Объясните с его помощью максимально возможные количества электронов на каждом подуровне.
13. Что такое квантовые числа? Дайте характеристику каждому из них.
14. Как составить электронную формулу атома? Приведите примеры.
15. Что такое "квантовая ячейка"?
16. Сформулируйте правило Хунда.
17. Что такое электронно-графическая формула атома? Приведите примеры.
18. Какова природа ядерных сил?
19. Что такое "нуклид", "нуклон"?
20. Что такое "изотопы", "изобары"?
21. Как определить число протонов и нейтронов, входящих в состав ядра данного атома?

22. Какова природа естественной радиоактивности?
23. Какие типы ядерных реакций Вам известны?
24. По каким правилам составляются уравнения ядерных превращений?
25. В чем причина периодичности изменения свойств элементов с позиций современной теории строения атома?
26. Каков принцип построения периодической системы Д. И. Менделеева? Что такое периоды? Что такое группы? Что такое подгруппы?
27. Каковы взаимосвязи между положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева и электронной конфигурацией его атома?
28. Составьте формулы высших оксидов и гидроксидов стронция, рения, тантала.
29. Каков характер изменения металлических и неметаллических свойств элементов по периодам и подгруппам?
30. Что такое энергия ионизации? Какие свойства элементов она характеризует? Как изменяется по периодам и подгруппам?
31. Что такое энергия сродства к электрону? Какие свойства элементов она характеризует? Как изменяется по периодам и группам?
32. Что такое электроотрицательность? Какие свойства элементов она характеризует? Как изменяется по периодам и группам?
33. Укажите положение в периодической системе типичных металлов, типичных неметаллов, переходных элементов, благородных газов.
34. Что понимается под атомным радиусом? Как изменяется эта величина по периодам и группам?
35. Что такое химическая связь? Перечислите типы химической связи.
36. Почему образуется химическая связь? Что понимается под энергией связи?
37. Как образуется ковалентная связь согласно теории Льюиса?
38. Сформулируйте правило октета. Всегда ли оно выполняется?
39. Поясните такие свойства ковалентной связи, как насыщенность, кратность, полярность.
40. Что понимается под донорно-акцепторной связью? Приведите примеры.

41. Охарактеризуйте металлическую и водородную связи. Приведите примеры.
42. Сформулируйте основные положения метода ВС.
43. Как определить геометрию молекулы методом ВС?
44. Что такое гибридизация атомных орбиталей? Какие типы гибридизации s- и p-орбиталей Вам известны?
45. Сформулируйте основные положения метода МО.
46. Что такое молекулярная орбиталь? Чем она отличается от атомной?
47. В чем сущность зонной теории?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ¹⁾

- Сколько протонов и нейтронов содержит ^{46}Sc ?
 - 21 и 21
 - 46 и 21
 - 21 и 46
 - 21 и 25
 - 25 и 21.
- Какая частица образуется при поглощении одной альфа-частицы нуклидом ^{14}N , если в результате образуется ^{17}O ?
 - нейтрон
 - протон
 - электрон
 - дейтрон
 - позитрон.
- Какой тип радиоактивного распада реализуется в превращении $^{238}_{92}\text{U} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^{232}_{90}\text{Th}$?
 - α -распад
 - β^- -распад
 - β^+ -распад
 - электронный захват
 - спонтанное деление.
- Какое (какие) квантовое (квантовые) числа полностью характеризуют энергию электрона?
 - n, ℓ
 - n, m_ℓ
 - m_ℓ, m_s
 - n
 - ℓ .
- Чему равны квантовые числа n, ℓ, m_ℓ, m_s для двух электронов данного атома, находящихся в $5s$ -состоянии?
 - $5, 1, 0, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
 - $5, 1, 0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
 - $5, 0, 0, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
 - $5, 0, 0, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
 - $5, 0, 1, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$.
- Какая последовательность подуровней отвечает росту их энергии?
 - $3s, 3p, 3d, 4s, 4p$
 - $3s, 4s, 3p, 4p, 3d$
 - $3s, 3p, 4s, 3d, 4p$
 - $3s, 3p, 4s, 4p, 3d$
 - $3s, 3p, 4p, 4s, 3d$.
- Атомы каких элементов имеют на внешнем уровне электронную конфигурацию ns^2np^3 ?
 - Li, Na, K
 - C, Ge, Si
 - N, P, As
 - F, Cl, Br
 - Be, Mg, Ca .
- Какова максимальная емкость d -подуровня?
 - 2
 - 4
 - 6
 - 8
 - 10.
- Сколько d -орбиталей имеется на втором энергетическом уровне?

¹ Необходимо выбрать правильный ответ

1. 0 2. 1 3. 3 4. 5 5. 7.

10. Какие значения квантовых чисел n и ℓ характеризуют валентные электроны атома радия?

1. 2 и 7 2. 7,2 3. 0,7 4. 7,0 5. 7,1.

11. Сколько валентных электронов у атома, электронная формула которого $[\text{Ne}]3s^23p^63d^34s^2$?

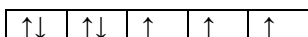
1. 2 2. 5 3. 6 4. 3 5. 9.

12. Какова электронная формула атома Bi?

1. $\dots 4f^{10}5s^25p^55d^56s^26p^1$ 2. $\dots 4f^{14}5s^25p^65d^16s^26p^2$ 3. $\dots 4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$
 4. $\dots 4f^{14}5s^15p^15d^16s^16p^1$ 5. $\dots 4f^{14}5s^25p^65d^56s^26p^5$.

13. Какая электронно-графическая формула соответствует значению спинвалентности, равному четырем?

1.



2.



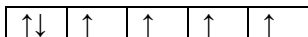
3.



4.



5.



14. В каких периоде и группе находится элемент, электронная формула атома которого $[\text{Kr}]5s^2$?

1. период V 2. период V 3. период II
 группа IIА группа IIВ группа VA
 4. период II 5. период IV
 группа VB группа IIА.

15. Атомы какого элемента 6 периода имеют четыре р-электрона на внешнем уровне?

1. Cs 2. Hf 3. W 4. Pb 5. Po.

16. Какой из элементов относится к f-семейству?

1. Mo 2. Md 3. Ru 4. Pt 5. Os.

17. Из перечисленных ниже характеристик атомов элементов периодически изменяются:

1. заряд ядра атома;
2. относительная атомная масса;
3. число энергетических уровней;
4. число валентных электронов;
5. массовое число

18. Какой элемент Э образует гидроксид состава ЭОН?

1. Cs
2. Ra
3. Zn
4. Zr
5. Ti.

19. Какой элемент Э образует оксид состава Э₂O₅?

1. Cs
2. Sr
3. Y
4. Zr
5. Sb.

20. У какого из элементов наиболее сильно выражены металлические свойства?

1. Be
2. B
3. C
4. N
5. Li.

21. Какое из оснований является наиболее сильным?

1. KOH
2. Ca(OH)₂
3. Ga(OH)₃
4. Sc(OH)₃
5. Ge(OH)₄.

22. Какой из элементов имеет наибольшее сродство к электрону?

1. Br
2. Ga
3. Ge
4. As
5. Se.

23. Какой из элементов имеет наименьшую электроотрицательность?

1. Be
2. B
3. C
4. N
5. F.

24. Какой тип химической связи имеет место в молекуле SiH₄?

1. Ионная
2. Ковалентная полярная
3. Ковалентная неполярная
4. Водородная
5. Металлическая

25. Какой тип химической связи в кристалле алмаза?

1. Ионная
2. Ковалентная полярная
3. Ковалентная неполярная
4. Водородная
5. Металлическая

26. В какой из молекул имеется тройная ковалентная связь?

1. HCl
2. NH₃
3. Cl₂
4. N₂
5. H₂

27. В какой из молекул имеется двойная связь?

1. H₂
2. Cl₂
3. CH₄
4. CO₂
5. CCl₄

28. Какая из молекул обладает наименьшей величиной электрического момента диполя?

1. HF
2. HCl
3. HBr
4. HI
5. HAt

29. В каком из соединений химическая связь наиболее полярна?

1. Cl_2O 2. H_2O 3. SO_2 4. CO_2 5. NO

30. В какой из молекул химическая связь неполярна?

1. N_2O 2. NH_3 3. N_2 4. HN_3 5. NO_2

31. Какая из перечисленных молекул имеет угловое строение?

1. H_2O 2. O_2 3. SO_3 4. BH_3 5. BeCl_2

32. Какая из молекул имеет форму равностороннего треугольника?

1. BH_3 2. NH_3 3. PH_3 4. CH_4 5. SiH_4

ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ	Вопрос	Ответ
1	4	9	1	17	4	25	3
2	2	10	4	18	1	26	4
3	1	11	2	19	5	27	4
4	1	12	3	20	5	28	5
5	3	13	4	21	1	29	2
6	3	14	1	22	1	30	3
7	3	15	5	23	1	31	1
8	5	16	2	24	2	32	1

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

актиноиды · 59, 64
акцепторы электронов · 97
альфа-излучение · 42
амфотерные свойства соединений
· 86
атом · 55
атомная единица массы · 39
атомная орбиталь · 20
атомно-молекулярная теория · 54
атомный номер · 37
атомный радиус · 75

Б

бета-излучение · 43
благородные газы · 67

В

валентные электроны · 34
возбужденное состояние атома ·
16, 30, 107
волновая функция · 21
волновые свойства электрона · 17
высшая степень окисления · 77

Г

гамма-излучение · 44
гибридизация атомных орбиталей
· 114
sp²-гибридизация · 114
sp³-гибридизация · 116
sp-гибридизация · 114
главное квантовое число · 25

главные подгруппы · 66
группы элементов · 58

Д

дефект массы · 40
диагональная периодичность · 76
диэлектрики · 127
длина связи · 90
доноры электронов · 97

Е

естественная радиоактивность ·
42

З

заряд ядра · 36
зона · 125
зонная теория · 124

И

изобары · 44
изотопная масса · 39
изотопы · 38
ионная связь · 94
ионный радиус · 75
искусственная радиоактивность ·
46
*искусственные ядерные
превращения* · 46

К

квант · 14
квантование энергии · 14

квантовое число · 15
квантово-механическая модель · 17
квантовые числа · 23, 25
кварки · 9
кислотные свойства соединений · 85
кислоты · 77
 бескислородные · 77
 кислородсодержащие · 78
 мета-форма · 78
 орто-форма · 78
классификация химических связей · 88
ковалентная связь · 92
 направленность · 106
 неполярная · 94
 полярная · 94
ковалентность · 93, 107
ковалентный радиус · 75
комплексные соединения · 98
комплексный ион · 99
комплексообразователь · 98
координационная связь · 98
координационное число · 94, 98
корпускулярные свойства электрона · 17
кратность химической связи · 92
кривая Морзе · 89

Л

лантаноидное и актиноидное сжатие · 75
лантаноиды · 59, 64
лептон · 9
лиганды · 98
линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО) · 119

М

магнитное квантовое число · 27
массовое число · 37
межмолекулярные взаимодействия · 100

металлические свойства элементов · 69
металлический радиус · 75
металлы · 67, 104, 125
метод ВС · 106
метод МО · 119
модель Бора · 16
модель Томсона · 10
молекула · 55
молекулярная орбиталь
 разрыхляющая · 120
 связывающая · 120
молекулярные орбитали · 119

Н

насыщаемость ковалентной связи · 93
нейтрон · 9
неметаллические свойства элементов · 72
неметаллы · 67
неподеленные электронные пары · 97
неспаренные электроны · 30
низшая степень окисления · 78
нуклид · 36
нуклоны · 36

О

оксиды · 76
орбитальное квантовое число · 26
основания · 77
основное состояние атома · 16, 29, 107
основные свойства соединений · 86
особенности микромира · 20
относительная атомная масса · 39

П

перекрывание орбиталей · 106, 109

перекрывание орбиталей π -способом · 110
перекрывание орбиталей σ -способом · 110
переходные элементы · 67
период полураспада · 45
периоды элементов · 58
планетарная модель · 16
побочные подгруппы · 66
подгруппы элементов · 59
полупроводники · 126
полярность ковалентной связи · 93
порядок заполнения энергетических подуровней · 32
порядок связи · 122
последовательность заполнения молекулярных орбиталей · 121
потенциал ионизации · 70
правило октета · 91
правило Хунда · 29, 51
принцип неопределенности Гейзенберга · 19
принцип Паули · 24
причины периодичности свойств элементов · 66
протон · 8

Р

радиоактивные ряды · 46
радионуклиды · 45

С

семейство d -элементов · 63
семейство f -элементов · 63
семейство p -элементов · 62
семейство s -элементов · 62
современная формулировка периодического закона · 61
соли · 79
спаренные электроны · 30
спин электрона · 23
спиновая валентность · 107
спиновая теория валентности · 91

спиновое квантовое число · 28
степень ионности · 96
степень ковалентности · 96

Т

теория Льюиса · 91

У

уравнение Шредингера · 22
уравнение ядерной реакции · 43

Ф

формула А.Эйнштейна · 40
фотон · 15

Х

химический элемент · 55

Э

электрический момент диполя · 95
электрон. · 8
электронная схема молекулы · 92
электронная теория валентности · 91
электронная формула атома · 31
электронно-графические формулы · 34
электронное облако · 21
электронные семейства · 81
электронный перескок · 35
электроотрицательность · 73, 94
энергетическая диаграмма молекулярных уровней · 122
энергетические зоны
валентная зона · 125
запрещенная зона · 125
зона проводимости · 125
энергетические подуровни электрона · 26

энергетический уровень электрона
· 25
энергия ионизации · 69
энергия сродства к электрону · 72
энергия химической связи · 90

Я

ядерная модель Эрнеста
Резерфорда · 11
ядерные реакции · 42

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА	5
1.1. АТОМ И МАТЕРИЯ	5
1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СЛОЖНОГО СТРОЕНИЯ АТОМА	6
1.3. СУБАТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ	8
1.4. МОДЕЛИ АТОМА.....	10
1.5. АТОМ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА	17
1.6. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА	25
1.7. КВАНТОВЫЕ ЯЧЕЙКИ	29
1.8. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ АТОМОВ.....	31
1.9. ЯДРО АТОМА.....	35
1.9.1. ВВЕДЕНИЕ	35
1.9.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНОГО ЯДРА	36
1.9.3. ИЗОТОПЫ	38
1.9.4. ДЕФЕКТ МАССЫ.....	39
1.9.5. ЯДЕРНЫЕ СИЛЫ	41
1.9.6. ЯДЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.....	42
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.....	48
ГЛАВА 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	54
2.1. ВВЕДЕНИЕ	54
2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА.....	54
2.3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	56
2.4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СОВРЕМЕННАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА.....	60
2.5. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ	67
2.5.1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	69
2.5.2. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....	72
2.5.3. ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ	73

2.5.4. АТОМНЫЕ РАДИУСЫ	75
2.6. ФОРМЫ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ	76
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.....	80
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	88
3.1 ВВЕДЕНИЕ	88
3.2. ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	89
3.3. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	90
3.4. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ	91
3.5. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ.....	97
3.6. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ	100
3.7. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	104
3.8. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА	105
3.8.1. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ (МЕТОД ВС)	106
3.8.2. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МЕТОД МО)	119
3.8.3. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ	124
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.....	127
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	133
ПЕРЕЧЕНЬ УМЕНИЙ	134
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ.....	135
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ	138
ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.

Ирина Александровна Пресс

Строение вещества
Учебное пособие

Редактор А.В. Алехина

Сводный темплан 2004 г.

ЛР № 020308 от 14.02.97

Санитарно-эпидемиологическое заключение №78.01.07.953.П.005641.11.03 от 21.11.2003г.

Подписано в печать . . .2004. Формат 60x84 1/16

Б. кн.-журн. П.л. Б.л. РТП РИО СЗТУ.

Тираж 300. Заказ

Редакционно-издательский отдел

Северо-Западный государственный заочный технический университет

191186, Санкт-Петербург, ул. Миллионная, 5