

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Владимирский государственный университет

Н.А. ОРЛИН

## СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учебное пособие

2-е издание, дополненное

Владимир 2010

УДК 54 + 541: 539  
ББК 24.1  
О-66

Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой химии  
Владимирского государственного гуманитарного университета  
*Н.П. Ларионов*

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии  
Владимирского государственного гуманитарного университета  
*С.Ю. Морев*

Печатается по решению редакционного совета  
Владимирского государственного университета

**Орлин, Н. А.**

0-66 Строение атома и химическая связь: учеб. пособие / Н. А. Орлин ; Владим. гос. ун-т. – 2-е изд., доп. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. 103 с. ISBN 978-5-9984-0035-3

Настоящее учебное пособие соответствует программе курса химии для специальностей химического, химико-технологического и биолого-экологического профилей по направлению подготовки бакалавров. Рассмотрены с учетом современного достижения науки вопросы строения атома, периодической системы элементов Д.И. Менделеева и химической связи.

Предназначено для студентов 1-го курса очной и заочной форм обучения.  
Табл. 9. Ил. 43. Библиогр.: 8 назв.

УДК 54 + 541: 539  
ББК 24.1

ISBN 978-5-9984-0035-3

© Владимирский государственный университет, 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

*Учение о строении вещества – один из основополагающих разделов химии. Становление теории о строении атома имеет длительную историю. Прежде чем подняться на современный уровень, потребовались длительные исследования и новые открытия.*

*Данное пособие о строении атома и химической связи может быть условно разделено на три раздела: строение атома, периодическая система элементов и химическая связь. Изложение материала в такой последовательности логически оправдано. Прежде чем рассуждать о веществе, нужно знать о тех «кирпичиках» (т.е. атомах), из которых оно состоит.*

*В пособии теория строения атома дается в исторически последовательном ракурсе: от простейших примитивных теорий к современной квантово-механической теории. В разделе о Периодической системе элементов сделан акцент на гениальность идеи Д.И. Менделеева о периодической зависимости свойств элементов от величин их атомных масс. Ранее ни одному исследователю не удавалось открыть этот простой, но очень логический закон. В этом же разделе рассматриваются основные закономерности, связанные с периодическим законом и периодической системой элементов.*

*Химическая связь как завершающая часть учения о строении материи рассматривается не только с позиции электростатического взаимодействия атомов, но и с позиции квантовой теории. Именно квантовая теория позволяет объяснять различные виды химической связи в реальных веществах.*

## 1. АТОМ – МЕЛЬЧАЙШАЯ ЧАСТИЦА ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Атом неделим в химическом отношении и обладает всеми химическими свойствами элемента. Атомы могут существовать как в свободном состоянии, так и в соединении с атомами того же элемента или других элементов. Соединяясь друг с другом, атомы образуют молекулы простых и сложных веществ.

Для характеристики атомов различных элементов выбрана их атомная масса.

За единицу атомной массы в настоящее время принята 1/12 часть массы атома углерода с атомной массой, равной 12 (изотоп  $^{12}\text{C}$ ). Эту единицу называют *углеродной единицей* (у. е.).

Грамм-атом любого вещества содержит  $6,023 \cdot 10^{23}$  атомов (*число Авогадро*). Зная число Авогадро  $N_0$ , нетрудно подсчитать массу одного атома любого элемента. Для этого грамм-атомную массу данного атома надо разделить на  $6,023 \cdot 10^{23}$ . Так, масса атома водорода и масса атома углерода соответственно равны:

$$\frac{1,008}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24}, \text{ г}$$
$$\frac{12,0115}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,99 \cdot 10^{-23},$$

Исходя из числа Авогадро, можно определить и объем атома. Например, плотность меди равна  $8,92 \text{ г/см}^3$ , а атомная масса  $63,54 \text{ г}$ . Значит, один моль атомов меди занимает объем  $63,54 : 8,92 = 7,12 \text{ см}^3$ , а на долю одного атома меди приходится объем  $7,12 : 6,023 \cdot 10^{23} = 1,182 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Представление об этом дает куб с ребром  $2,28 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  или шар с диаметром порядка  $10^{-8} \text{ см}$ .

## 2. АТОМ КАК СЛОЖНАЯ СИСТЕМА

### Экспериментальные доказательства сложного строения атома

Атом на протяжении долгого времени считался неделимым. Однако в конце прошлого века ряд ученых высказали предположение о сложном строении атома.

Подобную идею поддерживал и русский химик А.М. Бутлеров. Он писал: «...так называемые ныне «атомы» некоторых элементов в сущности, быть может, способны подвергаться химическому делению, т. е. они не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам ныне средствами и могут быть разделены в процессах, которые будут открыты впоследствии». Однако такие предположения в то время еще не могли быть подтверждены какими-либо экспериментальными данными.

Только в конце XIX в. сделаны исторические открытия, подтвердившие сложность строения атомов и открывшие возможность превращения одних атомов в другие. В числе таких открытий следует назвать открытие катодных и рентгеновских лучей, электрона и радиоактивности.

Первые указания на сложную структуру атомов получены при изучении катодных лучей, возникающих при электрическом разряде в сильно разряженных газах.

Для наблюдения катодных лучей в стеклянную трубку впаивают электроды, выкачивают из трубки воздух и пропускают сквозь нее ток высокого напряжения. В этих условиях от катода перпендикулярно его поверхности распространяются лучи. В том месте, где падают катодные лучи, появляется яркое свечение стекла трубки.

Исследование свойств катодных лучей показало, что они обладают способностью приводить в движение помещенные на их пути легкоподвижные тела, способны отклоняться в магнитных и электрических полях к положительному полюсу (рис. 1).

Это свидетельствует о том, что катодные лучи представляют собой поток каких-то частиц, несущих на себе определенный отрицательный заряд.

В 1895 г. В. К. Рентген открыл новый вид излучения – так называемые X-лучи.

Источником *рентгеновских лучей* может служить любое твердое тело, подвергающееся воздействию катодных лучей.

Под ударами быстролетающих катодных лучей пластинка антикатада (рис. 2) начинает испускать рентгеновские лучи.

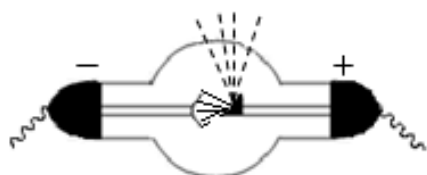


Рис. 2. Рентгеновская трубка

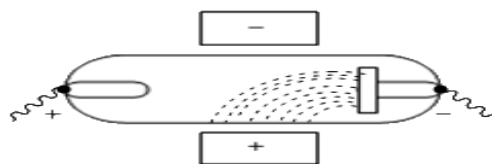


Рис. 1. Отклонение катодных лучей в магнитном поле

Свойства рентгеновских лучей следующие:

1. Не отклоняются ни в электрическом, ни в магнитном полях, следовательно, не несут никаких электрических зарядов.
2. Действуют на фотопластинку и способны вызывать свечение многих веществ.
3. Обладают большой проникающей способностью.

В отличие от катодных рентгеновские лучи почти беспрепятственно проходят через стекло, картон, дерево и различные другие материалы. Только тяжелые металлы значительно задерживают их.

4. Ионизируют газы. Когда рентгеновские лучи проходят через газ, то последний становится проводником электричества. Это явление показывает, что проводимость обусловлена образованием положительно и отрицательно заряженных частиц.

По своей природе рентгеновские лучи – электромагнитные колебания такого же рода, как и лучи видимого света, но обладают значительно меньшей длиной волны (от 0,05 до 120 Å).

Как известно, катодные лучи представляют собой поток мельчайших частиц. Масса каждой частицы равна приблизительно 1/1840 части массы атома водорода. Заряд каждой такой частицы равен  $4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед. Исследования также показали, что масса частиц и величина их заряда не зависят ни от вещества, из которого сделаны электроды, ни от природы газа, остающегося еще в катодной трубке, ни от условий опыта.

Эти частицы получили название *электронов*. Заряд электрона есть наименьший электрический заряд, наименьшее количество электричества, которое может существовать.

В катодных трубках электроны отделяются от катода под влиянием электрического заряда. Однако электроны могут возникать в других условиях. Например, все металлы испускают электроны при прокаливании (термоэлектронная эмиссия), в пламени горелки также присутствуют электроны. Многие вещества выбрасывают электроны при освещении ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами. Отрицательно заряженные частицы, образуемые в результате ионизации газа под влиянием рентгеновских лучей, представляют собой тоже электроны. Испускание электронов разнообразными веществами указывает на то, что эти частицы входят в состав всех атомов.

*Электрон* – это элементарная частица, обладающая элементарным отрицательным зарядом, т. е. наименьшим могущим существовать количеством электричества.

Заряд электрона равен  $4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед. (или  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Кл). Масса электрона равна  $9,11 \cdot 10^{-28}$  г, т. е. в 1837,14 раза меньше массы атома водорода. Масса электрона составляет  $5,49 \cdot 10^{-4}$  углеродной единицы.

Дальнейшее развитие учения о строении атома связано с открытием радиоактивности. Через год после открытия рентгеновских лучей французский физик А.А. Беккерель обнаружил, что соединения урана обладают способностью испускать какие-то невидимые, но действующие на фотопластинку лучи.

Исследования, начатые А.А. Беккерелем, продолжили Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри. В 1898 г. они открыли в урановой руде радий и полоний, обладающие очень большой активностью излучения. Было установлено, что подобное свойство присуще и некоторым другим элементам: торию, актинию.

Явление самопроизвольного излучения элементов названо *радиоактивностью*. Вещества, обладающие этим свойством, стали называться радиоактивными.

Исследования с применением магнитных полей показали, что в результате радиоактивного распада обнаруживаются лучи трех типов: лучи, не меняющие своего направления в магнитном поле, названы

$\gamma$ -лучами; лучи, отклоняющиеся в сторону положительного полюса, названы  $\beta$ -лучами, а лучи, отклоняющиеся в сторону отрицательного полюса, получили название  $\alpha$ -лучей (рис. 3).

$\gamma$ -лучи, подобно рентгеновским, представляют собой электромагнитные волны. Имея очень маленькую длину волны и обладая огромной проникающей способностью, они могут проходить через вещества, непроницаемые для обычных световых лучей, проникают, например, через слой стали или железа толщиной 30 см.

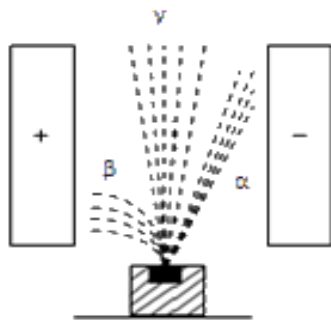


Рис. 3. Расщепление радиоактивного излучения в магнитном поле

$\alpha$ -лучи наиболее интенсивны в радиоактивном распаде и представляют поток частиц с положительным зарядом. Начальная скорость движения около 20 000 км/с. Масса равна 4 углеродным единицам, а величина заряда – удвоенному заряду электрона.

$\alpha$ -частицы легче других поглощаются веществом – достаточно алюминиевой пластинки толщиной 0,1 мм, чтобы полностью их задержать.

$\beta$ -лучи являются потоком быстро несущихся частичек, заряженных отрицательным электричеством. Масса этих частиц составляет 1/1840 часть массы атома водорода. Следовательно,  $\beta$ -лучи – поток электронов. Скорость движения  $\beta$ -частиц лежит в пределах от 100 000 до 300 000 км/с. Эти частицы способны проходить сквозь алюминиевые пластинки толщиной до 3 мм.

Радиоактивное излучение сопровождается превращением одних элементов в другие. Так, радий, испуская  $\alpha$ -лучи и  $\beta$ -лучи, превращается в инертный газ радон (тоже радиоактивный) :



Излучение радона показало, что он недолговечен; испуская  $\alpha$ -лучи, он распадается на гелий и твердое радиоактивное вещество – так называемый радий А. В свою очередь, радий А последовательно превращается в целый ряд радиоактивных элементов; один из них – полоний.

Открытие радиоактивных явлений не оставило больше никаких сомнений, что атомы представляют собой сложные системы, которые при разрушении образуют атомы новых химических элементов.



### 3. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ АТОМА

Процесс развития классической теории строения атома был закономерным и типичным для науки. Он содержит систему с тремя логическими звеньями: гипотезу Дж. Томсона о структуре атома становление теории ядерного строения атома, имеющей в основе опыты Э. Резерфорда квантовые постулаты Бора.

#### Гипотеза Дж. Томсона о строении атома

Воззрения Дж. Томсона представляли собой первую попытку объединить имевшиеся научные данные о сложном строении атома в упорядоченную теоретическую схему – «модель» атома. Однако эта модель в силу недостаточности экспериментальных фактов была все же гипотезой. Сущность ее заключается в следующем: атом выглядит в виде сферической «капли» (рис. 4), состоящей из какой-то положительно заряженной материи. Внутри сферы вкраплено определенное число отрицательно заряженных корпускул – электронов – достаточное для того, чтобы атом в целом пребывал в нейтральном состоянии. Эти частицы не покоятся, а под действием квазиупругих сил находятся в состоянии непрерывного колебания, благодаря чему атом излучает в окружающее пространство электромагнитную энергию.

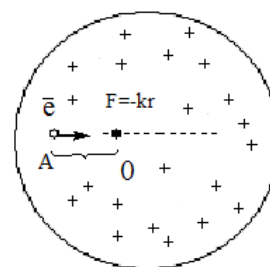


Рис. 4. Возникновение квазиупругой силы в атоме Томсона

Однако в целом же модель Томсона вызывала сомнения, так как имела уязвимые места. Очень загадочной казалась материальная природа положительно заряженного атомного шарика; было трудно примирить со сплошным распределением заряда в сфере факт радиоактивного испускания  $\alpha$ -частиц (откуда берутся эти концентрированные положительные заряды?); было непонятным, почему вопреки требованиям электродинамики положительно заряженная субстанция, «размазанная» по атому, не разлетается из-за взаимного отталкивания всех ее объемов, и т. д.

Противоречия гипотезы Дж. Томсона можно было разрешить, попытавшись непосредственно зондировать недра атома каким-либо способом.

## Опыты Э. Резерфорда и ядерная модель атома

Э. Резерфорд исследовал структуру атома с помощью  $\alpha$ -частиц, испускаемых радиоактивными веществами. Им установлено, что если пучок  $\alpha$ -частиц направить на тонкий металлический лист (экран), большинство частиц, пройдя экран, не меняет своего направления. Однако небольшая часть  $\alpha$ -частиц отклоняется на различные углы от первоначального направления, а отдельные частицы в очень редких случаях отбрасываются назад.

Такое резкое изменение направления движения  $\alpha$ -частиц можно объяснить только тем, что они наталкиваются внутри атома на его составную часть с положительным зарядом (рис. 5).

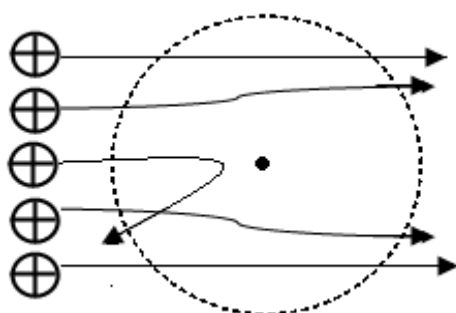


Рис. 5. Прохождение  $\alpha$ -частиц внутри атома

предложил так называемую ядерную модель атома.

Основные принципы ядерной теории строения атома Э. Резерфорда заключаются в следующем:

- 1) в центре атома находится положительно заряженное ядро;
- 2) электроны вращаются вокруг ядра по замкнутым орбитам;
- 3) в целом атом электронейтральный, так как суммарный заряд электронов численно равен положительному заряду ядра;
- 4) масса электронов ничтожно мала, вся масса атома практически сконцентрирована в ядре (99,97 %);
- 5) объем, занимаемый атомным ядром, составляет примерно  $10^{-13}$  от общего объема атома. Плотность атомных ядер очень велика.

Ядро, открытое Э. Резерфордом, явилось объектом дальнейших исследований.

Из опытов Э. Резерфорда следует, что положительные заряды атома и его масса сосредоточены в исключительно малом объеме – в ядре, диаметр которого имеет величину  $10^{-13}$  см. Элементарная частица, входящая в состав всех ядер и имеющая массу, равную массе ядра атома водорода (1,008 у. е.), и заряд, по величине равный заряду электрона, но противоположный по знаку (+1), была названа *протоном* (от греч. протос – первый). Протон обозначают символом  $p$  или  ${}^1_1P$ .

В 1932 г. английский физик Дж. Чедвик при бомбардировке бериллия  $\alpha$ -частицами обнаружил новый вид элементарных частиц, входящих в состав атома. Эти частицы обладают массой, близкой к массе протона (1,008665 у. е.), но не несут электрического заряда. Частицы были названы *нейтронами* (от лат. *neuter* – ни тот, ни другой). Нейтрон обозначают символом  $n$  или  ${}^1_0n$ .

В этом же 1932 г. вслед за открытием нейтрона советские ученые Д.Д. Иваненко и Е.Н. Гапон и независимо от них немецкий ученый В. Гейзенберг предложили *протонно-нейтронную теорию ядра*.

До этого считали, что ядра построены из протонов и внутриядерных электронов. Согласно протонно-нейтронной теории ядра всех атомов состоят из более простых частиц – протонов и нейтронов (нуклонов). Исключение – ядро легкого атома водорода, которое состоит только из одного протона. Число протонов в ядре обуславливает величину положительного заряда ядра  $Z$ . Заряду ядра соответствует порядковый номер элемента. Суммарное число протонов и нейтронов дает величину массы ядра  $A$  (массовое число).

Количество нейтронов в ядре ( $N$ ) равно разности между массовым числом  $A$  и числом протонов (зарядом ядра  $Z$ ):

$$N = A - Z. \quad (1)$$

Например, в ядре атома серебра ( $A = 108$ ) содержится 47 протонов ( $Z = 47$ ) и 61 нейтрон ( $N = A - Z = 108 - 47 = 61$ ).

Иногда структуру атомного ядра выражают следующей простой формулой:

$$Zp + (A - Z)n. \quad (2)$$

Так, структура ядра атома фтора ( $A = 19$ ,  $Z = 9$ ) будет  $9p + (19 - 9)n$ , т. е.  $9p + 10n$ . Следовательно, в состав ядра атома фтора входит 9 протонов и 10 нейтронов.

Заряд ядра  $Z$  и массовое число  $A$  – количественная характеристика ядра атома любого элемента  $X$ , они стоят в виде индексов возле символа данного элемента  ${}^A_ZX$ , например,  ${}^{19}_9F$ .

Природа элемента определяется зарядом ядра, т.е. числом протонов в ядре. Точные измерения атомных масс элементов с помощью масс-спектрометра показали, что практически все элементы представляют собой смеси ядер различной массы. Так, атомы хлора имеют массу не 35,453, а 35 и 37. Ядра этих атомов содержат одинаковое

число протонов, но разное число нейтронов.

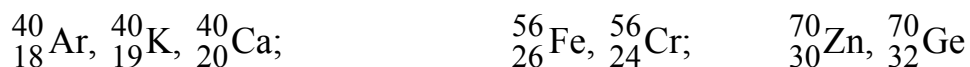
Элементы, ядра атомов которых содержат одно и то же число протонов, но различное количество нейтронов, т.е. характеризуются одинаковым зарядом ядра (одинаковым порядковым номером), но различными массовыми числами, называются *изотопами*.

Например, калий ( $Z = 19$ ) имеет изотопы с массовыми числами 39, 40, 41 ( ${}_{19}^{39}\text{K}$ ,  ${}_{19}^{40}\text{K}$ ,  ${}_{19}^{41}\text{K}$ ), а цинк ( $Z = 30$ ) имеет изотопы с массовыми числами 64, 66, 67, 68, 70.

Так как изотопы имеют одинаковый заряд ядра, то они практически неразличимы по своим химическим свойствам.

С открытием изотопов по-новому сформулировано понятие химического элемента: химическим элементом называют вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра.

При сравнении изотопов разных элементов с разными порядковыми номерами можно обнаружить, что атомы их (атомы, обладающие различным зарядом ядра) имеют одинаковые массовые числа. Например:



Атомы различных элементов, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядра, называются *изобарами*.

Изобары отличаются числом протонов и нейтронов в ядре, хотя общее число нуклонов у них одинаковое. Ядра изобар содержат разное количество протонов, благодаря чему несут различный заряд и, следовательно, изобары по своей химической природе различны.

### **Недостатки теории Э. Резерфорда**

Открытие Э. Резерфордом ядра атомов явилось важным шагом на пути создания модели атома. Однако предложенная им теория строения атома имела ряд недостатков.

Движение электронов вокруг ядра есть результат взаимодействия электронов с заряженным ядром через электростатическое поле. Силы поля выступают здесь в качестве центростремительных.

Электроны отталкиваются один от другого, экранируют ядро; масса и заряды у них тождественны, электроны индивидуально неразличимы. Но самое главное заключается в том, что атомная система

электроны – ядро обладает повторяемостью в природе и устойчивостью. Смысл этих двух свойств, порождаемых как можно предполагать, одними и теми же причинами, видимо, заключается в удивительной идентичности неисчислимого множества атомов, принадлежащих каждому химическому элементу; после внешних возмущений (например, ионизации) атом способен моментально вернуться в состояние, ничем не отличающееся от исходного. Классическая теория Э. Резерфорда оказалась бессильной в истолковании причин таких свойств.

Более того, фундаментальные представления этой теории логически приводят к прямому противоречию с фактом устойчивости атомов. Действительно, непрерывное периодическое движение электронов по классическим орбитам, представляющее собой движение зарядов с ускорением, должно сопровождаться непрерывным же излучением электромагнитной энергии. Благодаря этому энергия каждого излучающего электрона должна уменьшаться, радиус орбиты убывать, а частота излучения возрастать.

Орбита теряет свою замкнутость, превращается в спираль. В конце концов электрон должен упасть на ядро. Время, за которое произошло бы такое падение электрона от внешних границ атома до ядра, приблизительно  $10^{-11}$  с. Однако это противоречит нашему повседневному опыту. Атомы, как мы знаем, способны очень длительно существовать без какого-либо саморазрушения.

Вывод об изменении частоты испускаемых атомом электромагнитных волн означает, что в оптическом спектре излучения любого атома должны присутствовать всевозможные длины волн. В начале излучения атом должен порождать длинноволновые излучения; в конце, когда частота обращения электрона вокруг ядра увеличивается, – коротковолновые. В реальном источнике света, содержащем огромное количество излучающих атомов, в каждый фиксированный момент времени одни атомы находятся на одной стадии излучения, другие – на других стадиях. Следовательно, в этот момент времени оптическое излучение атома будет представлять смесь электромагнитных волн самой разнообразной длины. Спектр такого излучения от множества атомов практически должен быть сплошным.

Однако это следствие классической теории электромагнитного из-

лучения находится в резком несоответствии с опытными фактами. В физике хорошо известно, что спектр излучения, например, разряженных газов, отнюдь не сплошной, а линейчатый. Причем у любого конкретно взятого газа спектральная картина всегда имеет строго определенный набор линий, характерный только для данного газа.

Серьезные затруднения, порожденные переносом классической теории механики и электродинамики на мир атома, в значительной степени устраняются на основе новых принципов – квантовых постулатов Н. Бора (1913 г.).

### Постулаты Бора

Ядерная модель атома Резерфорда получила дальнейшее развитие в работах Нильса Бора, который в своей теории, удачно согласовывая спектральные явления с ядерной моделью атома, использовал квантовую теорию излучения.

При разработке теории строения атома Н. Бор в основу положил три квантовых постулата, известных в науке как постулаты Бора.

1. *Электрон атома может двигаться вокруг ядра не по любым орбитам, а только по таким, которые удовлетворяют определенным условиям, вытекающим из теории квантов. Эти орбиты получили название устойчивых или квантовых орбит.*

Атомы могут длительно пребывать в устойчивых энергетических состояниях. В этих состояниях электроны атомов, двигаясь по замкнутым орбитам, принимают только некоторые разрешенные значения энергии (дискретная последовательность энергии  $E_1, E_2, \dots, E_n$ ). Дискретную последовательность образуют и значения момента количества движения электронов  $mvr = n \frac{h}{2\pi}$ , где  $n$  – целое число;  $h$  – постоянная Планка. Согласно этому момент количества движения электрона  $mvr$  может принимать только некоторые дискретные значения, которые называют квантовыми:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

2. *Когда электрон движется по одной из возможных для него устойчивых орбит, он не излучает и не поглощает энергию.*

3. *Переход электрона с более удаленной орбиты на более близкую орбиту сопровождается потерей энергии.*

Потерянная атомом при каждом переходе электрона энергия превращается в квант лучистой энергии. Частота излучаемого света определяется радиусами тех двух орбит, между которыми совершается переход электронов.

Таким образом, энергообмен атома с окружающей средой осуществляется в виде скачкообразного процесса, который характеризуется переходом электрона из одного разрешенного энергетического состояния  $E_n$  в другое  $E_i$  и сопровождается излучением или поглощением кванта энергии:

$$h\nu = E_n - E_i.$$

#### 4. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КВАНТАХ ЭНЕРГИИ

Невозможность непрерывно изменять свое состояние и в связи с этим невозможность поглощать энергию сколь угодно малыми порциями принадлежит к особым свойствам атома. Как уже указывалось, атомы могут получать энергию не только при столкновении, но и при поглощении света, и в этом случае атомом поглощается не любое количество энергии, а лишь такая порция, которая достаточна для изменения внутреннего состояния атома.

Еще в начале нашего века немецкий физик М. Планк, изучая общие законы испускания и поглощения света веществом, пришел к выводу, что лучистая энергия поглощается атомами только отдельными порциями, или квантами, причем достигается полное соответствие с опытом, если предположить, что энергия  $\varepsilon$ , которую несет квант света, пропорциональна частоте колебания световой волны, т.е.

$$\varepsilon = h\nu, \quad (3)$$

где  $h$  – коэффициент пропорциональности.

В механике величина с подобной размерностью называется «действием», поэтому  $h$  называют квантом действия. Численное значение  $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$  эрг·с.

Между частотой и длиной волны существует зависимость

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

где  $c$  – скорость света.

Кванты лучистой энергии часто называют еще фотонами.

При изучении квантовых постулатов Бора необходимо иметь в виду следующее:

1) смелые идеи Н. Бора, хотя и возникали на почве критического переосмысления основ классической физики, не отрицали тех положений теории Э. Резерфорда, справедливость которых была проверена в строгом эксперименте; классические представления вошли в новую теорию в довольно широком объеме;

2) неклассические квантовые постулаты не были чисто умозрительным построением Н. Бора, они опирались на найденные опытом квантовые эффекты и соответствующие теоретические идеи Планка – Эйнштейна; заслуга Н. Бора состояла в том, что от познания квантовой теории электромагнитного поля он продвинулся к познанию закономерностей зарождения этого поля в недрах атома;

3) дискретность энергетических состояний атомов имеет место в природе – об этом говорят результаты опыт Джеймса Франка и Густава Герца (рис. 6).

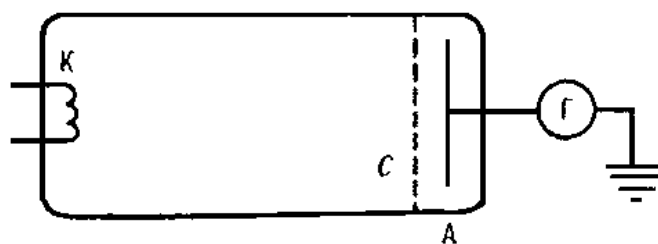


Рис.6. Схема опыта Франка–Герца

В трубку с впаянным катодом К, анодом А и сеткой С помещены пары ртути при пониженном давлении. Между катодом и сеткой прикладывают разность потенциалов, ускоряющую движение электронов, а между

сеткой и анодом – небольшую разность потенциалов противоположного напряжения. Электроны, испускаемые катодом, проходят сквозь пары ртути, сетку С, попадают на анод и регистрируются гальванометром Г, включенным в цепь.

Казалось бы, что при столкновении с атомами ртути электроны должны терять часть своей поглощенной энергии и гальванометр должен показать меньшее напряжение. Но если электронам сообщают энергию, равную 1 эВ, гальванометр фиксирует напряжение 1 эВ. Если сообщить электрону энергию 2 эВ, гальванометр показывает напряжение 2 эВ, и так продолжается до тех пор, пока сообщаемая электронам энергия не достигает 4,9 эВ. В этот момент показание гальванометра резко падает и одновременно пары ртути испускают ультра-



фиолетовые лучи определенной длины волны. Атомы паров ртути берут энергию не непрерывно, а строго определенными порциями – квантами, а затем излучают ее в виде квантов ультрафиолетового света. Расчет показывает, что энергия ультрафиолетового света равна той энергии, которую потеряли электроны, направленные в сосуд с парами ртути. Получив избыточную энергию, электроны атомов ртути отходят на более далекое расстояние от ядра, но сейчас же стремятся вернуться на прежнее место в свое устойчивое состояние с минимумом свободной энергии. При возвращении на свою прежнюю орбиту электрон отдает полученную энергию в виде кванта света.

Существуют еще и другие значения энергии электронов, при которых падает сила тока (6,7 эВ; 10,4 эВ). При этих значениях энергии электроны атомов ртути отходят еще на более высокие энергетические уровни, а затем испускают уже другие лучи, частоты которых соответствуют данным значениям энергии.

Опыты Франка и Герца показали:

1) энергия поглощается электронами в атоме определенными порциями, т. е. энергия квантуется; следовательно, существуют дискретные энергетические уровни для каждого электрона;

2) атом можно возбудить, при этом электрон переходит на более высокий энергетический уровень;

3) электрон возвращается на свой прежний уровень, испуская свет; причина света – переход электрона на более высокий уровень, а затем возвращение его на прежний уровень с меньшей энергией.

## 5. СТРОЕНИЕ АТОМА ВОДОРОДА ПО ТЕОРИИ БОРА

По теории Бора электрон в атоме водорода движется вокруг протона по замкнутой круговой орбите (рис. 7, где  $m_e$  – масса электрона;  $m_p$  – масса ядра;  $r$  – радиус круговой орбиты). Чтобы орбита была устойчивой, должно выполняться следующее условие: центробежная сила, обусловленная вращением электрона  $F_u$  должна быть равна силе притяжения между электроном и ядром  $F_k$ , т. е.  $F_u = F_k$ .

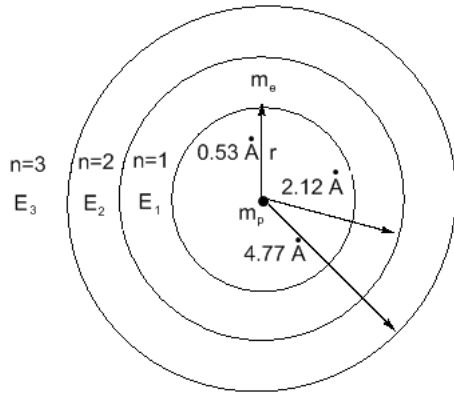


Рис. 7. Модель атома водорода

Центробежная сила

$$F_{ц} = \frac{m_e v^2}{r}. \quad (4)$$

Сила электростатического (кулоновского) притяжения

$$F_k = \frac{e^2}{r^2}. \quad (5)$$

Приравняв обе силы, получаем условие устойчивости орбиты:

$$\begin{aligned} \frac{m_e v^2}{r} &= \frac{e^2}{r^2}, \\ m_e v^2 &= \frac{e^2}{r}, \\ m_e v^2 r &= e^2. \end{aligned} \quad (6)$$

По теории Бора момент количества движения электрона должен быть величиной, кратной  $\frac{h}{2\pi}$ . Представим первый постулат математически:

$$m_e v r = \frac{h}{2\pi} n. \quad (7)$$

Решим уравнение относительно скорости электрона, т. е. найдем  $v$ :

$$v = \frac{h n}{2\pi r m_e}. \quad (8)$$

Возведем в квадрат:  $v^2 = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 r^2 m_e^2}$  и результат подставим в урав-

нение (6). Получим  $\frac{m_e r h^2 n^2}{4\pi^2 r^2 m_e^2} = e^2$ . После сокращения получим:

$$\frac{h^2 n^2}{4\pi^2 r m_e} = e^2. \quad (9)$$

Найдем отсюда  $r$ :

$$\frac{h^2 n^2}{4\pi^2 e^2 m_e} = r. \quad (10)$$

Уравнение (10) позволяет определить радиусы дозволённых (квантовых) орбит. Вычислим радиус первой боровской орбиты атома водорода ( $n = 1$ ):

$$r = \frac{(1)^2 (6,625 \cdot 10^{-27})^2}{4(3,14)^2 (9,109 \cdot 10^{-23})(4,8 \cdot 10^{-10})^2} = 0,592 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,529 \text{ \AA}.$$

Таким образом, радиус первой боровской орбиты в атоме водорода равен  $0,529 \text{ \AA}$ .

Скорость движения электрона на первой боровской орбите в атоме водорода

$$v = \frac{hn}{2\pi r m_e} = \frac{1(6,625 \cdot 10^{-27})}{2(3,14)(9,109 \cdot 10^{-23})(0,529 \cdot 10^{-8})} = 2,185 \cdot 10^8 \text{ см/с}$$

Вычислим энергию электрона, движущегося по боровской орбите. Полная энергия равна сумме кинетической и потенциальной энергии:

$$E_{\text{пол}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}. \quad (11)$$

Кинетическая энергия движущегося электрона:

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} m_e v^2, \quad (12)$$

но  $m_e v^2 = \frac{e^2}{r}$ , поэтому

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r}. \quad (13)$$

Потенциальная энергия – энергия электростатического притяжения

$$E_{\text{пот}} = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r} dr = -\frac{e^2}{r}. \quad (14)$$

Таким образом, полная энергия

$$E_{\text{пол}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{r}. \quad (15)$$

Подставив в эту формулу найденные значения радиуса боровской орбиты (10), получим

$$E_{\text{пол}} = -\frac{e^2 4\pi^2 e^2 m_e}{2h^2 n^2}.$$

После преобразований

$$E_{\text{пол}} = -\frac{2e^4 \pi^2 m_e}{h^2 n^2}. \quad (16)$$

Энергия квантовых боровских орбит зависит только от значения  $n$ . Так как  $n^2$  в формуле (16) в знаменателе, то с увеличением  $n$  энергия резко возрастает.

## 6. СПЕКТР АТОМА ВОДОРОДА

Наиболее устойчивое состояние атома называется основным. Для атома водорода основное состояние – при  $n = 1$ . Состояние при  $n > 1$  менее устойчиво и потому называется возбужденным. Если электрону сообщить нужное количество энергии с помощью кванта энергии, то он перейдет с уровня  $n = 1$  на уровень с другим значением  $n$ . Если это световая энергия, то атом будет поглощать энергию с частотой, равной эквивалентной энергии, необходимой для перехода из одного квантового состояния в другое. С другой стороны, возвращение с высшего энергетического уровня в основное состояние будет сопровождаться излучением света. Свет с определенными характеристическими частотами, испускаемый или поглощаемый при изменении орбит электрона,

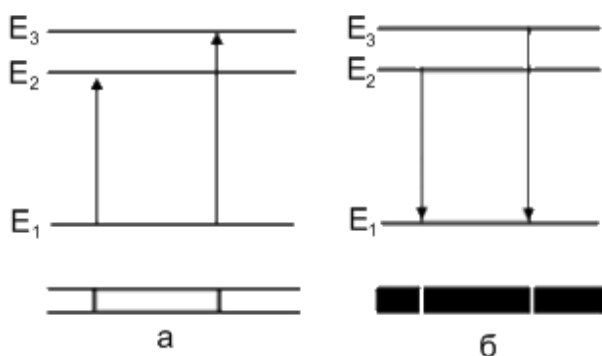


Рис. 8. Спектр поглощения (а), эмиссионный спектр (б)

можно при помощи спектрографа регистрировать на фотопластинке в виде ряда линий. Совокупность линий, наблюдаемых при поглощении света, представляет собой спектр поглощения; линии, обнаруженные при излучении, дают эмиссионный спектр (рис. 8).

Квант света, испускаемый атомом водорода, при переходе электрона с более удаленной орбиты на основную, равен разности энергий этих орбит:

$$\varepsilon = h\nu = E_2 - E_1; \quad (17)$$

$$E_2 = -\frac{2e^4 \pi^2 m_e}{h^2 n_2^2}; \quad (18)$$

$$E_1 = -\frac{2e^4 \pi^2 m_e}{h^2 n_1^2}; \quad (19)$$

$$\varepsilon = h\nu = -\frac{2e^4\pi^2m_e}{h^2n_2^2} + \frac{2e^4\pi^2m_e}{h^2n_1^2}. \quad (20)$$

Общий множитель вынесем за скобки и переставим местами первый и второй члены:

$$h\nu = \frac{2e^4\pi^2m_e}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad (21)$$

$$\nu = \frac{2e^4\pi^2m_e}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (22)$$

Перейдем от частоты к волновым числам:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}; \quad (23)$$

$$\bar{\nu} = \frac{2e^4\pi^2m_e}{h^3c} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (24)$$

Член перед скобками – константа:

$$R = \frac{2e^4\pi^2m_e}{h^3c}. \quad (25)$$

В связи с этим

$$\bar{\nu} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (26)$$

Подобное уравнение было получено эмпирически еще раньше Ю.Р. Ридбергом, в честь которого величина  $R$  названа *постоянной Ридберга*. Однако физический смысл этой постоянной был тогда неизвестен.

Значение  $R$  вычислено по формуле

$$R = \frac{2e^4\pi^2m_e}{h^3c} = 109737 \text{ см}^{-1}.$$

Экспериментальное значение  $R = 109677,58 \text{ см}$ . Такое согласие теории с экспериментом явилось крупным успехом теории Бора.

Спектр атома водорода состоит из узких линий, разделенных на группы – так называемые серии. Они расположены в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

*Серия Лаймана.* Группа линий в спектре атома водорода, носящая название серии Лаймана, находится в ультрафиолетовой области.

Она образуется в результате перехода электрона с более удаленных энергетических уровней на уровень с  $n = 1$ . Частоты линий серии Лаймана описываются формулой

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad (27)$$

где  $n_1 = 1, n_2 \geq 2$ .

*Серия Бальмера.* Открыта в 1885 г. Бальмером, находится в *видимой области* спектра.

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad (28)$$

где  $n_1 = 2, n_2 \geq 3$ .

*Серия Пашена* расположена в *инфракрасной области* спектра и описывается уравнением

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad (29)$$

где  $n_1 = 3, n_2 \geq 4$ .

*Серия Брекета* расположена в *инфракрасной области* спектра и описывается уравнением

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad (30)$$

где  $n_1 = 4, n_2 \geq 5$ .

*Серия Пфунда* расположена в *далекой инфракрасной области* спектра. Она описывается уравнением

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{25} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad (31)$$

где  $n_1 = 5, n_2 \geq 6$ .

Все серии схематично показаны на рис. 9.

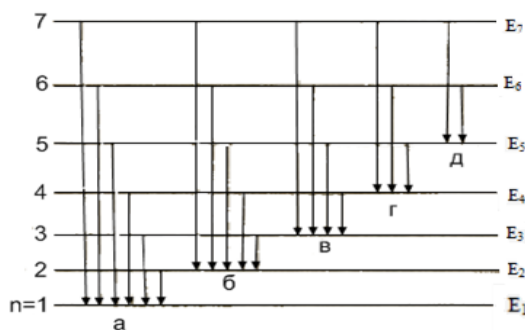
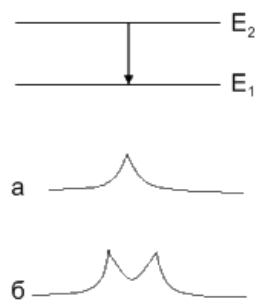


Рис.9. Механизм образования спектральных линий и серий в спектре водорода:

а – серия Лаймана,  
 б – серия Бальмера,  
 в – серия Пашена,  
 г – серия Брекета,  
 д – серия Пфунда

## 7. НЕОБХОДИМОСТЬ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕОРИИ БОРА

Теория Бора оказалась достаточно простой, наглядной и удобной, поэтому быстро получила всеобщее признание. Однако вскоре стало ясно, что такая простая теория не в состоянии разрешить всех вопросов строения атома. В частности, теория Бора не могла объяснить эффект Зеемана, сущность которого заключается в том, что эмиссионный спектр атома, помещенного в магнитное поле, более сложен, чем спектр атома в отсутствие внешнего магнитного поля, т. е. спектральные линии в магнитном поле расщепляются (рис. 10).



*Рис. 10. Расщепление спектральной линии : а – излучательная линия, полученная при отсутствии поля; б – расщепление спектральной линии на две компоненты под действием внешнего поля*

Появление дополнительных линий в спектрах атомов, помещенных в магнитное или электрическое поле (эффект Штарка), теория Бора никак не могла объяснить.

## 8. ТЕОРИЯ БОРА – ЗОММЕРФЕЛЬДА

Немецкий физик А. Зоммерфельд предполагал, что электрон может двигаться не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам. Количество возможных эллиптических орбит зависит от того, на каком энергетическом (квантовом) уровне  $n$  находится электрон, и определяется другим параметром – побочным квантовым числом. Объединенная теория Бора – Зоммерфельда удовлетворительно описывала тонкую структуру спектра атома водорода.

Однако она была бессильной в истолковании целого ряда особенностей спектров многоэлектронных атомов. Требовалось дальнейшее развитие теории строения атома.

В 20-х г. XX в. теория Бора (теория строения атома) получила дальнейшее развитие в работах Луи де Бройля, Э. Шредингера и В.Гейзенберга. Благодаря работам этих всемирно известных ученых в основу теории строения атома была положена волновая механика.

### **Гипотеза Луи де Бройля. Двойственная природа электронов.**

#### **Опыты К.Д. Дэвиссона и К.Д. Джермера**

Согласно основному принципу квантовой теории, свет излучается малыми порциями – квантами, которые можно уподобить корпускулам. Следовательно, свет имеет двойственную природу: электромагнитную и корпускулярную.

Распространяя квантовую теорию света на микрочастицы, Луи де Бройль в 1924 г. выдвинул смелую гипотезу, согласно которой электроны, подобно свету, обладают волновыми свойствами.

Де Бройль вывел формулу, позволяющую рассчитать длину волны движущегося электрона. При выводе формулы он исходил из уравнения Эйнштейна  $E = mc^2$  и выражения Планка для кванта энергии  $E = h\nu$ . Приравняв правые части уравнений ( $mc^2 = h\nu$ ), подставив в выражение значение импульса  $p = mv = mc$  и длины волны  $\lambda = \frac{v}{\nu}$ , получим

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (32)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса частицы;  $v$  – скорость.

Уравнение де Бройля позволяет рассчитать длину волны любой движущейся частицы.

В 1927 г. К.Д. Дэвиссон и Л. Джермер экспериментально установили, что при рассеянии электронов кристаллами наблюдается дифракционная картина, аналогичная дифракции рентгеновских лучей. Результаты этих опытов подтвердили предположение де Бройля. Электрону присущи волновые свойства: длина волны, частота, фаза, способность к интерференции. Значение длины, полученное на основе экспериментальных данных, точно совпало с расчетом по формуле де Бройля.

Следовательно, электрон обладает корпускулярными и волновыми свойствами.



## Принцип неопределенности

Экспериментальные данные, подтверждающие волновые свойства электрона, находились в противоречии с рядом других экспериментальных фактов, в частности с результатами Дж. Томсона, показавшими, что электрон представляет собой частицу с определенной массой, энергией и моментом количества движения.

Не очень было понятным, как частица с определенной массой может обладать волновыми свойствами.

Чтобы выйти из затруднения, Н. Бор выдвинул *принцип дополнительности*, согласно которому электрон не может одновременно обладать корпускулярными и волновыми свойствами; но для описания реального поведения электрона необходимо учитывать оба эти свойства. Однако более широкую признательность получил с 1927 г. *принцип неопределенности В. Гейзенберга*.

Основная идея этого принципа в том, что *невозможно одновременно точно определить и положение в пространстве электрона, и его импульс, минимальная возможная неточность равна  $h$* .

Математически соотношение неопределенности можно выразить так:

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq h. \quad (33)$$

Здесь  $\Delta p_x$  – неопределенность в величине импульса;  $\Delta x$  – неопределенность в положении частицы в пространстве;  $h$  – постоянная Планка.

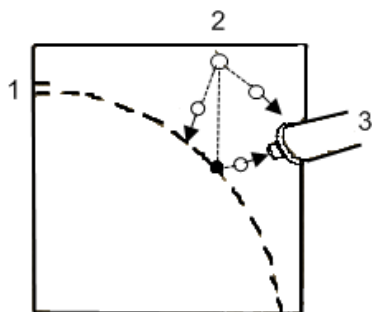
Так как  $h$  – величина постоянная, то из соотношения неопределенности следует, что чем точнее будем измерять импульс электрона, тем менее точно можем установить его координату. Согласно принципу неопределенности электрон нельзя представлять в виде частицы, движущейся от точки к точке, со строго определенным импульсом в каждой точке пространства. Невозможно измерить с любой желаемой степенью точности те физические величины, которые позволяют установить, является ли электрон частицей или волной. Следовательно, необходимо принять, что электрон представляет собой одновременно и частицу, и волну.

В соответствии с этим же принципом траекторию частиц нельзя рассматривать с математической точностью, существует полоса неопределенности, в которой частица может двигаться по всей области

возможных положений, поэтому можно говорить только о вероятности того, что частица будет в данном месте в данный момент.

Принцип неопределенности можно продемонстрировать рис. 11.

Допустим, что электронная пушка 1 выстрелила один электрон,



который под действием гравитационного поля Земли движется по параболической траектории (пунктирная кривая на рис. 11). Движение электрона можно наблюдать в идеальный микроскоп 3. Идеальный источник света 2 способен испускать фотоны любой требуемой энергии.

Рис. 11. Воображаемый эксперимент Гейзенберга

Принцип неопределенности можно продемонстрировать рис.11.

Когда электрон столкнется с фотоном, имеющим сравнимую массу, электрон отскочит и его скорость изменится. Наблюдая в микроскоп, можем заметить зигзагообразное движение электрона под влиянием следующих столкновений с фотоном.

Если снизить энергию фотонов  $h\nu$ , можно уменьшить влияние столкновений, однако это приведет к увеличению длины волны света и к снижению разрешающей способности микроскопа (дифракционная ошибка имеет большое значение для излучения большей длины волны). Следовательно, положение электрона определится менее точно. Уменьшив число столкновений электрона с фотонами, увеличим точность в определении его скорости (скорость электрона будет близка к первоначальной), но в определении его местоположения (координаты) точность уменьшится.

С другой стороны, если уменьшим длину волны света, т. е. увеличим энергию фотонов  $h\nu$ , число столкновений увеличится и скорость электрона будет значительно отличаться от первоначальной, так как каждое столкновение электрона с фотоном сильно влияет на скорость. Это приводит к увеличению разрешающей способности микроскопа, точности в определении координаты электрона, но вносит большую ошибку в определение скорости электрона.

Свет промежуточной частоты будет слегка изменять скорость электрона и вносить только небольшую погрешность в определение его места нахождения. Будем иметь узкую полосу неопределенности, в пределах которой допускается определенная неточность при одновременном определении и скорости, и координаты электрона (рис.12).

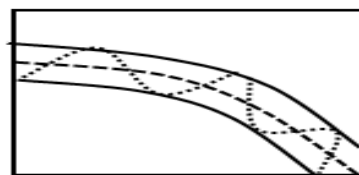


Рис. 12. Вображаемый эксперимент с использованием фотонов промежуточной энергии

## 9. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ И ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА. ОРБИТАЛИ

Поскольку электрон обладает волновыми свойствами, его движение можно описать с помощью волновой функции  $\psi$  или  $\psi(x, y, z)$  как функции координат. Физический смысл волновой функции заключается в следующем: квадрат абсолютного значения волновой функции дает вероятность нахождения электрона в каком-либо элементарном объеме  $|\Psi(x, y, z)|^2$  – вероятность нахождения электрона в объеме  $\Delta V$ .

В 1926 г. австрийский физик Эрвин Шредингер предложил уравнение, связывающее энергию системы с ее волновым движением. Это уравнение известно как уравнение Шредингера и имеет следующий вид:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (34)$$

Здесь  $\Psi$  – волновая функция;  $E$  – полная энергия частицы;  $U$  – потенциальная энергия;  $\nabla^2$  – оператор\* Лапласа.

Уравнение Шредингера представляет собой сложное дифференциальное уравнение и решить его точно можно только для очень простых систем, в частности, для атома водорода.

При решении уравнения Шредингера находят значение волновой функции  $\Psi$ . Ее значения, которые являются решением уравнения Шредингера, еще называются собственными функциями.

\* В математике оператором называется закон преобразования одной функции в другую

Для атома водорода решение уравнения Шредингера имеет вид:

$$\psi_{nlm_l} = [N][R_{nl}(r)] \left[ \Phi_{nlm_l} \left( \frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r} \right) \right]. \quad (35)$$

Полученное в общем виде значение волновой функции содержит три члена.

Первый член, обозначенный буквой  $N$ , называется *постоянной нормировки*, которая определяется из условия

$$\int \psi^2 dV = 1, \quad (36)$$

отражающего тот факт, что вероятность нахождения электрона где-либо в пространстве должна быть равна единице. Электрон должен находиться где-то в околоядерном пространстве.

Второй член  $R_{nl}(r)$  представляет собой *радиальную часть волновой функции*. Величина  $|R_{nl}(r)|^2$  дает вероятность нахождения электрона на некотором расстоянии  $r$  от ядра.

Радиальное распределение вероятности для  $1s$ -орбитали атома водорода показано на рис. 13.

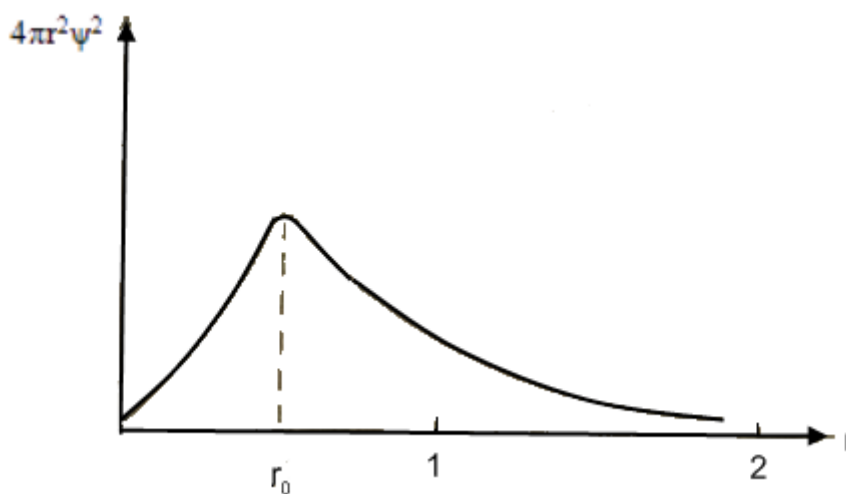


Рис. 13. Зависимость радиальной части волновой функции от  $r$  для  $1s$ -орбитали

С радиальной частью волновой функции связаны два квантовых числа —  $n$  и  $l$ :  $n$  — главное квантовое число — определяет среднее расстояние электрона от ядра и принимает целочисленные значения 1, 2, 3 и т. д.;  $l$  определяет момент количества движения электрона и может принимать значения 0, 1, 2 ... Величина  $\psi_{nlm_l}$  может являться собственной функцией, т. е. решением уравнения Шредингера при указан-

ных выше значениях квантовых чисел  $n$  и  $l$ .

Третий член  $\Phi_{nlm_l} \left( \frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r} \right)$  представляет собой *угловую часть волновой функции*, с которой связаны квантовые числа  $l$  и  $m_l$ . Число  $m_l$ , которое определяет возможные значения проекции момента количества движения электрона на ось  $z$  в магнитном поле, называется магнитным квантовым числом. Функция  $\Psi_{nlm_l}$  может быть собственной функцией при  $m_l = +l, \dots, +1, 0, -1, \dots, -l$ ; т. е. функция  $\Psi$  может быть решением уравнения Шредингера при следующих значениях квантовых чисел:

$$\Psi_{nlm_l} \begin{cases} n = 1, 2, 3, \dots; \\ l = 0, 1, 2, \dots, n - 1; \\ m_l = +l, \dots, +1, 0, -1, \dots, -l. \end{cases}$$

Как видно, главное  $n$ , орбитальное  $l$  и магнитное  $m_l$  квантовые числа вытекают из решения уравнения Шредингера. Они характеризуют три степени свободы электрона. Собственные функции  $\Psi_{nlm_l}$ , зависящие от значений этих квантовых чисел, носят название орбиталей. Под орбиталью понимают ту область пространства, в которой в среднем чаще всего может находиться электрон. Иными словами, *орбиталь – это пространство, в котором наиболее вероятно пребывание электрона*.

В качестве квантовомеханической модели электрона в атоме принято представление об электронном облаке, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона. Чем прочнее связан электрон с ядром, тем электронное облако должно быть меньше по размерам и плотнее по распределению заряда.

## 10. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Прежде чем перейти к рассмотрению формы электронного облака, следует подробно остановиться на характеристике квантовых чисел.

Главное квантовое число определяет удаленность атомной орбитали от ядра или общую энергию электрона на данном уровне (на данной орбитали). Главное квантовое число как фундаментальная квантовая характеристика атома получается, как было показано, из решения уравнения Шредингера и входит в выражение радиуса боровских орбит (формулы (10), (16)).

Наиболее низкий энергетический уровень при значении  $n = 1$ . На этом уровне общая энергия электрона наименьшая, с возрастанием числа  $n$  общая энергия увеличивается, размеры электронного облака растут. Орбиталь удаляется от ядра. Принято следующее обозначение энергетических уровней:

- числовое обозначение 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,
- буквенное обозначение  $K, L, M, N, O, P, R$ .

Так, первый энергетический уровень ( $n = 1$ ) называется  $K$ -уровнем, второй ( $n = 2$ )  $L$ -уровнем и т. д.

Уровень с наименьшей энергией называется нормальным, или основным, остальные квантовые уровни – возбужденными. Атом в нормальном состоянии может существовать неограниченное время, в возбужденном состоянии – ничтожные доли секунды. Для атома водорода это время составляет лишь  $10^{-8}$  с. Возбуждение атома происходит при нагревании, электроразряде, поглощении света и т. д. В любом случае атом поглощает квант энергии и переходит из одного энергетического уровня на другой уровень с большим значением главного квантового числа  $n$ .

Квантовые переходы электрона соответствуют скачкообразному изменению среднего размера электронного облака. Уменьшению энергии и связи электрона с ядром соответствует увеличение объема облака, увеличение энергии связи – сжатие облака.

Побочное квантовое число  $l$  еще называют *орбитальным квантовым числом*, которое характеризует момент количества движения электрона относительно центра орбиты.

Как показывают квантовомеханические расчеты, электронные облака, кроме размеров, отличаются также формой. Орбитальное квантовое число  $l$  определяет форму электронного облака (шарообразное облако или вытянутое, сплошное или имеет разрывы). Наличие  $l$  приводит к разделению электронных уровней на подуровни.

При заданном главном квантовом числе  $n$  орбитальное квантовое

число  $l$  меняется от 0 до  $n - 1$ , т. е. 0, 1, 2, 3, ... .

Если  $n = 1$ ,  $l$  принимает значение равное 0. В этом случае электронное облако имеет форму шара. При  $l = 1$  облако имеет вытянутую, гантелеобразную форму.

В зависимости от значения орбитального квантового числа приняты следующие обозначения орбиталей:

- числовое обозначение 0, 1, 2, 3, ... .
- буквенное обозначение  $s, p, d, f, \dots$  .

Движение электрона можно рассматривать как замкнутый электрический ток. Как всякий ток, он взаимодействует с магнитным полем и обладает определенным *магнитным моментом*. В результате этого при помещении атомов во внешнее магнитное или электрическое поле происходит расщепление спектральных линий (эффекты Зеемана и Штарка). Это означает, что при данных значениях квантовых чисел  $n$  и  $l$  может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Энергетические изменения под действием магнитного поля обусловлены различием в характере расположения электронных облаков относительно друг друга, а следовательно, и различными «дозволенными» углами поворота каждого из них в магнитном поле.

Для характеристики ориентации электронного облака относительно избранного направления (направления магнитного поля) применяется третье квантовое число  $m_l$  которое называется *магнитным квантовым числом*. Магнитное квантовое число может принимать любые целые положительные и отрицательные значения, включая и ноль, в пределах от  $-l$  до  $+l$ . Таким образом, число орбиталей с данным значением  $l$  равно  $2l+1$ . Например, если  $l = 2$ ,  $m_l$  имеет  $2l+1 = 5$  значений ( $-2, -1, 0, +1, +2$ ). Подуровень подразделяется на пять энергетических состояний атомных орбиталей (рис. 14).

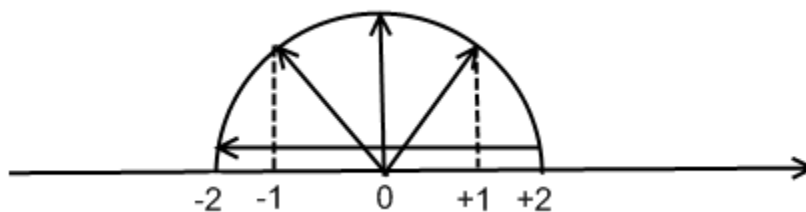


Рис. 14. Схема квантового орбитального магнитного момента

Электрон обладает еще одним видом движения – движением во-

круг своей оси, называемым спином. Спиновое движение электрона характеризует *спиновое квантовое число*  $m_s$ . Иногда его называют просто спином. Спин может быть положительным и отрицательным (по аналогии с вращением волчка вокруг собственной оси по часовой стрелке и против нее). При этом значения спинового квантового числа равны  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$

Таким образом, поведение электрона в атоме может быть выражено совокупностью четырех квантовых чисел:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty; & l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1); \\ m_l &= -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l; & m_s &= +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \end{aligned} \quad (37)$$

Эти числа определяют энергию электрона, объем и форму пространства, в котором вероятно его пребывание около ядра. При переходе атома из одного состояния в другое, при поглощении или испускании кванта энергии происходит перестройка электронного облака, в связи с чем меняются и значения квантовых чисел.

## 11. ПРИНЦИП ПАУЛИ И ЧЕТЫРЕ КВАНТОВЫХ ЧИСЛА. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В СЛОЖНОМ АТОМЕ

Изучая многочисленные спектры атомов, швейцарский физик В. Паули в 1925 г. сделал вывод, известный сейчас как *принцип, или запрет, Паули*: «Двум электронам атома «запрещено» быть во всех отношениях похожими друг на друга» или, что то же самое, «в атоме не может быть даже двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел».

Два электрона в атоме должны отличаться по крайней мере значениями одного квантового числа, например, спинового (табл. 1).

Распределение электронов в многоэлектронном атоме по четырем квантовым числам в пределах первых четырех квантовых уровней приведено в табл. 2.

Таблица 1  
КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА ДЛЯ ДВУХ  
ЭЛЕКТРОНОВ

Электрон	Квантовое число			
	$n$	$l$	$m_l$	$m_s$
1-й	1	0	0	$+\frac{1}{2}$
2-й	1	0	0	$-\frac{1}{2}$



Таблица 2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В МНОГОЭЛЕКТРОННОМ  
АТОМЕ

Квантовое число				Число орбиталей		Максимальное число электронов	
$n$	$l=n-1$	$m_l=-l, \dots, 0, +l$	$m_s$	на подуровне $2l+1$	на уровне $n^2$	на подуровне $k_l=2(2l+1)$	на уровне $k_n=2n^2$
1	0	0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	1	1	2	2
2	0	0	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	1	4	2	8
	1	+1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	3		6	
		0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
3	0	0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	1	9	2	18
		1	+1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$		3	
	0		$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
	-1		$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
	2	+2	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	5		10	
		+1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-2	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
4	0	0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	1	16	2	32
	1	+1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	3		6	
		0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
	2	+2	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	5	10		
		+1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-2	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
	3	+3	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	7		14	
		+2	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		+1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		0	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-1	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-2	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				
		-3	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$				

Из принципа несовместимости Паули вытекает, что в электронном слое, соответствующем определенному значению главного кван-

тогового числа  $n$ , может максимально содержаться столько электронов, сколько различных комбинаций дают три остальных квантовых числа  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ . Максимальное число электронов  $k_n$  на каждом уровне определяется формулой

$$k_n = 2n^2, \quad (38)$$

где  $n$  – номер уровня.

Согласно теоретическим данным  $s$ -орбитали имеют форму шара;  $p$ -орбитали – форму гантели;  $d$ - и  $f$ -орбитали имеют более сложные формы (формы  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей показаны на рис. 15 и 16).

Как видно из табл.2, на первом уровне – 2 электрона, на втором – 8 ( $k_n = 2 \cdot 2^2 = 8$ ) и т. д.

Число электронов на подуровне  $k_l$  можно найти по формуле

$$k_l = 2(2l + 1). \quad (39)$$

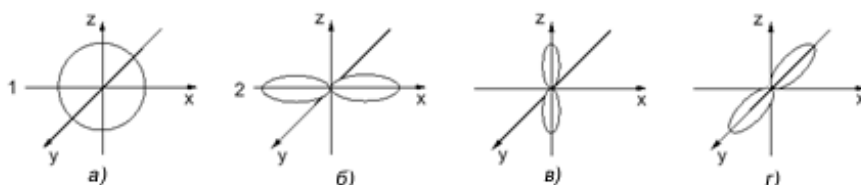


Рис. 15. а – модель  $s$ -электронного облака ( $m_l = 0$ ); б – модель электронного облака  $p_x(m_l = +1)$ ; в – модель  $p$ -электронного облака  $p_z(m_l = 0)$ ; г – модель  $p$ -электронного облака  $p_y(m_l = -1)$

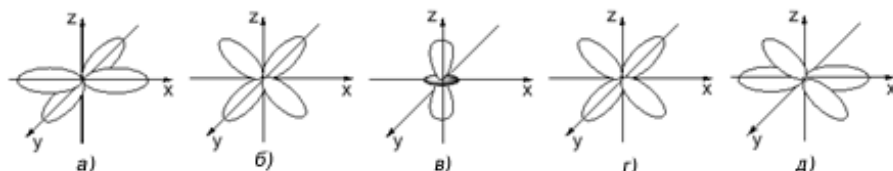


Рис. 16. Модели  $d$ -электронного облака: а –  $d_{x^2+y^2} (m_l = +2)$ ; б –  $d_{xz} (m_l = +1)$ ; в –  $d_{z^2} (m_l = 0)$ ; г –  $d_{yz} (m_l = -1)$ ; д –  $d_{xy} (m_l = -2)$

Подуровень со значением орбитального квантового числа  $l=0$  называется  $s$ -подуровнем ( $s$ -орбиталь), электроны этого подуровня –  $s$ -электронами. Максимальное число электронов на  $s$ -подуровне  $2(2l+1) = 2$  и обозначается  $s^2$ .

При  $l = 1$  имеем  $p$ -подуровень ( $p$ -орбиталь). Электроны, заполняющие этот подуровень, называют  $p$ -электронами. Максимальное число электронов на  $p$ -подуровне, полученное по формуле  $2(2l+1) = 6$ , обозначается  $p^6$ .

При  $l=2$  имеем  $d$ -подуровень ( $d$ -орбиталь). Электроны, заполняющие  $d$ -подуровень, называются  $d$ -электронами. Максимальное

число электронов на  $d$ -подуровне равно  $10; 2(2l+1)=10$ , обозначается  $d^{10}$ .

Если  $l = 3$ , имеем  $f$ -подуровень ( $f$ -орбиталь). Электроны на этом подуровне называются  $f$ -электронами. Максимальное число  $f$ -электронов на подуровне 14 ( $f^{14}$ ).

## 12. ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ

Для изображения электронной структуры атома используются электронные формулы:

а) цифрой указывают значение квантового энергетического уровня (значение главного квантового числа  $n$ );

б) затем пишут буквенное обозначение подуровня (значение орбитального квантового числа  $l$ );

в) вверху справа в виде индекса возле буквенного обозначения подуровня указывают число электронов на данном подуровне.

Например,  $2p^3$  означает, что на  $p$ -подуровне второго энергетического уровня находится 3 электрона;  $3d^7$  – на  $d$ -подуровне третьего энергетического уровня – 7 электронов.

Электронная формула атома Na выглядит следующим образом:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

Эта формула показывает, что в атоме натрия на первом электронном уровне содержится два  $s$ -электрона, на втором уровне – два  $s$ - и шесть  $p$ -электронов, на третьем уровне – один  $s$ -электрон.

Чтобы составить электронную формулу атома любого элемента, достаточно знать номер данного элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева и выполнить основные правила, которым подчиняется распределение электронов в атоме.

При составлении схем распределения электронов в атоме используют энергетические ячейки. Понятие энергетической ячейки соответствует понятию энергетического состояния электрона, характеризуемого квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ . Ячейка обозначается клеточкой. Каждая клеточка соответствует орбитали. Электрон на орбитали обозначается стрелкой в клеточке. Направление стрелки указывает ориентацию его спина.

Согласно принципу Паули в каждой ячейке могут находиться не

более двух электронов (либо один, либо два, но не более). Если в ячейке находится два электрона, то они должны иметь противоположно направленные спины (противоположное направление стрелок).

Для  $s$ -электронов имеется по одной квантовой ячейке на каждом энергетическом уровне;  $p$ -электроны размещаются в трех ячейках;  $d$ -электроны занимают 5 ячеек. Свободная клетка – свободная орбиталь, которую могут занимать электроны при возбуждении атома. Разные авторы по-разному располагают ячейки: одни сверху вниз по мере увеличения числа  $n$ , другие – снизу вверх. Смысл от этого не меняется.

Мы будем располагать ячейки снизу вверх, считая, что снизу вверх возрастает энергия уровней и увеличивается значение главного квантового числа  $n$ .

4																			
3	↑↓																		$f$
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															$d$
$n=1$	↑↓																		$p$

### 13. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ

В основе распределения электронов в атомах лежат три основных положения: принцип Паули, принцип наименьшей энергии и правило Гунда. Принцип Паули уже был рассмотрен. Остановимся на двух последних.

*Принцип наименьшей энергии.* Максимальная устойчивость атома как системы соответствует минимуму его полной энергии. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атоме происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии, который гласит, что в атоме каждый электрон стремится занять положение, соответствующее минимальному значению энергии, что отвечает наибольшей его связи с ядром (табл. 3).

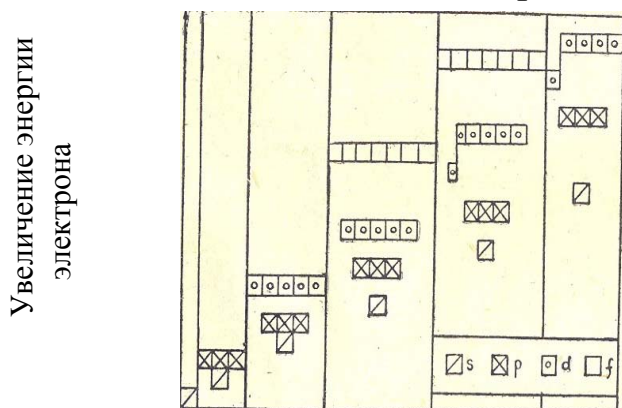


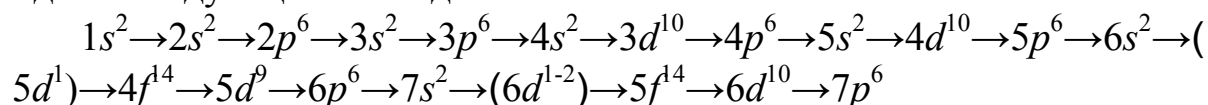
Таблица 3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ПРИНЦИПУ НАИМЕНЬШЕЙ  
ЭНЕРГИИ

Электронная формула	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	$6s^2 5d^1 4f^{14} 5d^9 6p^6$	$7s^2 6d^1 25f^{14}$
Число электронов	2	8	8	18	32	18	18
Период	1	2	3	4	6	5	7

Поэтому электрон не будет занимать вышележащий энергетический уровень, если в нижележащем уровне есть места, в которых он будет обладать меньшей энергией. Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного  $n$  и орбитального  $l$  квантовых чисел, то сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений квантовых чисел  $n$  и  $l$  является наименьшей. Например, запас энергии на подуровне  $4s(n+l=4+0=4)$  меньше, чем на  $3d(n+l=3+2=5)$ , поэтому сначала заполняется подуровень  $4s$ . Если для двух подуровней суммы значений  $n$  и  $l$  равны, то сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением  $n$ . Например, на подуровнях  $3d$ ,  $4p$ ,  $5s$  суммы значений  $n$  и  $l$  равны пяти, в этом случае сначала заполняются подуровни с меньшими значениями главного квантового числа  $n$ , т.е. в следующей последовательности  $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$ . Когда энергии близких подуровней очень мало отличаются друг от друга, имеют место некоторые исключения из этого правила. Так, подуровень  $5d$  заполняется одним электроном  $5d^1$  раньше  $4f$ , а  $6d^{1-2}$  раньше  $5f$ .

Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней идет в следующей последовательности:

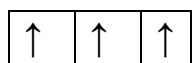


*Правило Гунда* устанавливает порядок заполнения электронов в пределах подуровня. Электроны в данном подуровне располагаются таким образом, чтобы распределение электронной плотности в пространстве было наиболее симметричным.

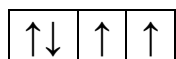
*Правило Гунда* гласит, что электроны в пределах подуровня располагаются так, чтобы суммарное спиновое число их было максимальным.

Следовательно, электроны в пределах данного подуровня располагаются сначала каждый в отдельной ячейке, в виде неспаренных

электронов, и только после того когда каждая ячейка в пределах подуровня будет занята электроном, электроны с противоположными спинами спариваются.



расположение трех электронов на  $p$ -подуровне;



расположение четырех электронов на  $p$ -подуровне.

Принимая во внимание принцип наименьшей энергии, правило Гунда и принцип Паули, представим распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням для ряда элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева.

$Z = 1$ . H (водород) – первый элемент периодической системы.

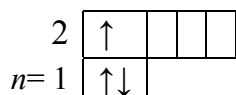
У атома водорода всего один электрон. Он находится на первом энергетическом уровне. Его состояние определяется следующими значениями квантовых чисел:  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$ ,  $m_s = 1/2$ . Электронная формула  $1s^1$ . Один электрон атома водорода занимает одну  $s$ -ячейку. Число неспаренных электронов атома определяет его валентность. Водород – одновалентный элемент.

$Z = 2$ . He (гелий) – второй элемент периодической системы.

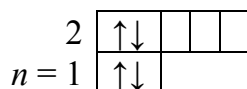
У атома гелия два электрона на первом уровне. Они занимают одну ячейку, спины электронов антипараллельны. Электронная формула  $1s^2$ . Первый энергетический слой заполнен.

$Z = 3$ . Li (литий). Так как первый квантовый слой занят электронами полностью, атом лития начинает заполнять электронами второй квантовый слой.

У атома лития три электрона: два на первом энергетическом уровне, третий электрон занимает на втором уровне  $s$ -ячейку. Электронная формула атома лития  $1s^2 2s^1$ .

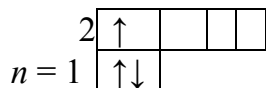


$Z = 4$ . Be (бериллий). У бериллия далее заполняется второй квантовый слой. Атом бериллия имеет четыре электрона: два на первом электронном уровне, а два последних занимают  $s$ -ячейку второго уровня:  $1s^2 2s^2$



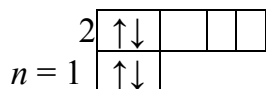
Наличие у атома бериллия свободных  $p$ -орбит позволяет при небольшой затрате энергии производить расспаривание  $2s$ -электронов и

переводить атом Be в возбужденное состояние:  $1s^2 2s^1 2p^1$ .



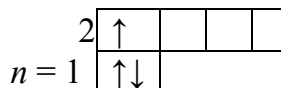
В возбужденном состоянии у атома бериллия два неспаренных электрона. Он – двухвалентный элемент.

$Z = 5$ . В (бор). В невозбужденном состоянии электронная структура атома бора:  $1s^2 2s^2 2p^1$



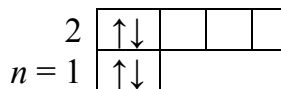
Пятый электрон атома В (по сравнению с атомом бериллия) занимает  $p$ -орбиту. В основном состоянии бор одновалентный. Этому состоянию отвечают соединения ВН, ВС1, ВJ и т. д.

При возбуждении атома бора один 2  $s$ -электрон переходит на  $p$ -орбиту, в результате чего получается три неспаренных электрона:  $1s^2 2s^1 2p^2$ .



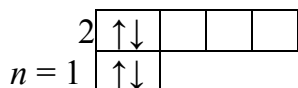
В этом состоянии бор – трехвалентный элемент.

$Z = 6$ . С (углерод). Шестой электрон атома углерода согласно правилу Гунда занимает следующую  $2p$ -орбиту, электроны на первой  $2p$ -орбите не спариваются. Электронная формула в невозбужденном состоянии:  $1s^2 2s^2 2p^2$ .



В основном состоянии углерод двухвалентный. Однако у атома углерода есть возможность распаривания  $2s$ -электронов, в результате чего один  $2s$ -электрон переходит на свободную  $2p$ -орбиту. В возбужденном состоянии атом углерода имеет четыре неспаренных электрона, поэтому валентность равна четырем.

$Z = 7$ . N (азот). Электронная структура атома азота:  $1s^2 2s^2 2p^3$ .



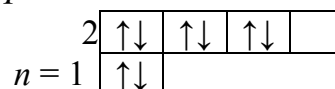
Согласно правилу Гунда седьмой электрон атома азота занимает тоже свободную  $p$ -орбиту. В основном состоянии у атома азота три неспаренных электрона на  $2p$ -орбите и два электрона на  $2s$ -орбите. Следовательно, он может образовывать три связи за счет трех неспаренных электронов и четвертую (донорно-акцепторную) за счет одной пары  $2s$ -электронов.

$Z = 8$ . О (кислород). Электронная структура атома кислорода:  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

Так как все  $p$ -орбиты на втором энергетическом уровне у атома кислорода заняты,  $p$ -электроны спариваются.

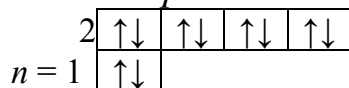


$Z = 9$ . F (фтор). У атома фтора проявляется дальнейшее спаривание  $p$ -электронов:  $1s^2 2s^2 2p^5$ .



Неспаренный электрон – один. Поэтому фтор – одновалентный элемент.

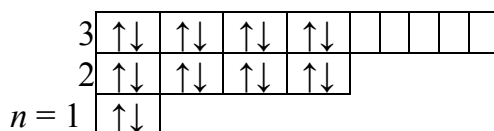
$Z = 10$ . Ne (неон). У атома неона заканчивается заполнение второго энергетического уровня:  $1s^2 2s^2 2p^6$ .



Неспаренных электронов у атома неона нет, и нет свободных орбит на втором энергетическом уровне. В таком состоянии неон нульвалентен. Электронная структура  $s^2 p^6$  – очень устойчива. Второй период закончен.

После неона в периодической системе элементов начинается новый (третий) период. У натрия ( $Z = 11$ ), первого элемента третьего периода, электроны начинают заполнять третий квантовый уровень. Атом натрия, как и атом лития, имеет один неспаренный электрон на внешнем энергетическом уровне  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . По сравнению с литием неспаренный электрон атома натрия находится на более удаленном от ядра энергетическом уровне ( $n = 3$ ), поэтому его легче оторвать.

У последующих семи элементов (от  $Z = 12$  до  $Z = 18$ ) заполняются  $3s$ - и  $3p$ -подуровни, аналогично элементам соответствующих групп второго периода. У атома аргона ( $Z = 18$ ) снова получается устойчивая  $s^2 p^6$  – структура.



На внешнем уровне все электроны спарены, а перевод их на  $d$ -подуровень хотя и возможен, но требует большой затраты энергии. Поэтому аргон, подобно неону, нульвалентный.



$Z = 19$ . К (калий). Так как  $3d$ -орбиты лежат выше, чем  $4s$ -орбиты, то следующий за аргоном элемент – калий заполнит электронами четвертый энергетический уровень.

Калий – первый элемент четвертого периода. Его электронная формула напоминает формулу атома натрия, только у калия на один электронный слой больше ( $n = 4$ ), чем у натрия:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 s^1$ .

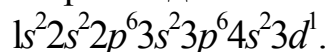
4	↑																			
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
$n = 1$	↑↓																			

$Z = 20$ . Са (кальций). У атома кальция спариваются электроны на  $4s$ -подуровне. Электронная структура следующая:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 s^2$ .

4	↑↓																			
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
$n = 1$	↑↓																			

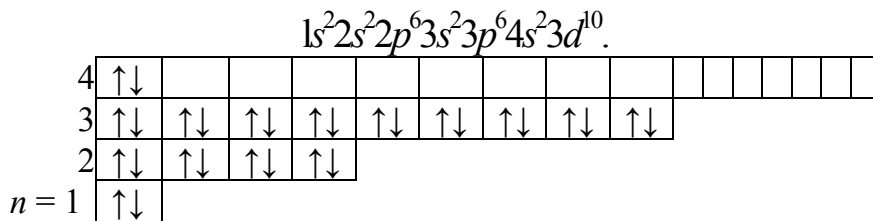
$Z = 21$ . Sc (скандий). В атомах элементов второго и третьего периода после заполнения  $2s$ - и  $3s$ - подуровней электроны начинали заполнять соответственно  $2p$ -и  $3p$ -подуровни.

В атомах элементов четвертого, пятого и т. д. так называемых больших периодов после заполнения  $s$ -подуровня  $p$ -подуровень не заполняется, а заполняется  $d$ -подуровень предыдущего уровня, так как он расположен энергетически ниже. Таким образом, у атома скандия после заполнения  $4s$ - уровня электрон садится на  $3d$ -подуровень:

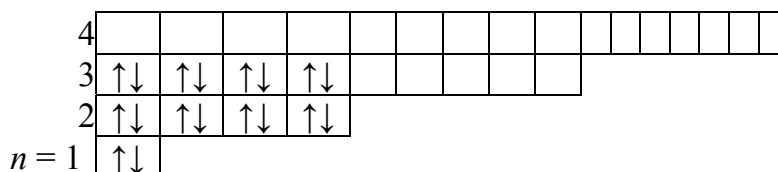


4	↑↓																			
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
$n = 1$	↑↓																			

$Z = 22$ . Ti (титан) –  $Z = 30$ . Zn (цинк). У атомов элементов от титана до цинка продолжается заполнение  $3d$ -подуровня согласно правилу Гунда. Сначала заполняются  $3d$ -орбиты по одному электрону, а затем идет спаривание электронов. У атома цинка все  $d$ -ячейки заполнены:

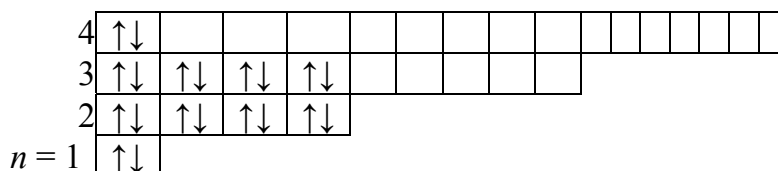


Исключение составляют атомы хрома ( $Z = 24$ ) и меди ( $Z = 29$ ). У атома хрома впервые не сохраняется распределение электронов, как у предыдущего атома. Один электрон из  $4s$ -ячейки переходит в  $3d$ -ячейку.

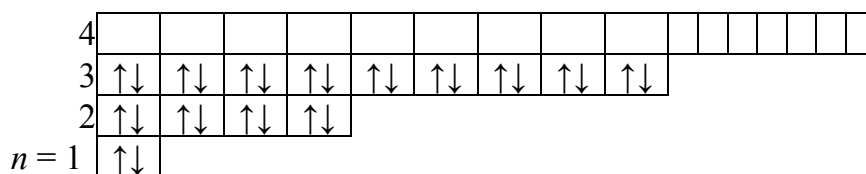


В результате перехода  $4s$ -электрона на  $3d$ -орбиту все  $3d$ -ячейки оказываются заполненными по одному электрону, один электрон и на  $4s$ -орбите. Так, у атома хрома получается шесть неспаренных электронов.

$4s$ -ячейка вторым электроном заполняется в атоме следующего за хромом элемента – марганца ( $Z = 25$ ).

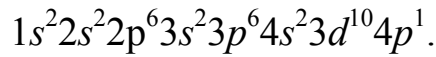


Подобная картина (как у хрома) наблюдается и у атома меди в котром один  $4s$ -электрон снова переходит на  $3d$ -подуровень.



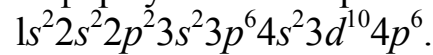
Довольно легкий переход электрона с  $4s$ - на  $3d$ -орбиты обусловлен тем, что разница в энергиях электронов на  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -подуровнях невелика.

$Z = 31$ . Ga (галлий) –  $Z = 36$ . Kr (криптон). У атома галлия ( $Z = 31$ ) заполняется  $4p$ -уровень подобно тому, как в третьем периоде происходило заполнение  $3p$ -подуровня в атоме алюминия. Электронная формула атома галлия следующая:



4	↑↓																		
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓									
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

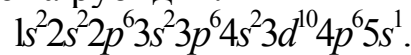
В атомах германия ( $Z = 32$ ), мышьяка ( $Z = 33$ ), селена ( $Z = 34$ ), брома ( $Z = 35$ ) и криптона ( $Z = 36$ ) постепенно заполняется  $4p$ -подуровень, сначала согласно правилу Гунда по одному электрону в ячейке, а затем спариваются. Электронная формула атома криптона имеет вид:



4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓									
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

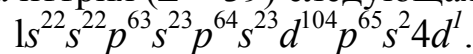
$Z = 37$ . Rb (рубидий) –  $Z = 54$ . Xe (ксенон). Элементы с порядковым номером от 37 до 54 находятся в пятом периоде. В атомах его элементов в заполнении электронами подуровней наблюдается та же последовательность, что и у атомов четвертого периода.

У атома рубидия как у первого элемента нового пятого периода, начинается заполнение следующего ( $n = 5$ ) энергетического уровня. Электронная формула атома рубидия:



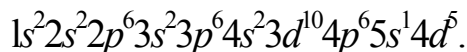
У атома иттрия ( $Z = 39$ ), как и у атома скандия ( $Z = 21$ ) в четвертом периоде, начинается заполнение предыдущего  $4d$ -подуровня.

У атома иттрия один электрон занимает  $4d$ -подуровень. Электронная формула атома иттрия ( $Z = 39$ ) следующая:

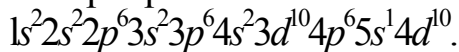


5	↑↓																		
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓									
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

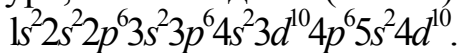
$4d$ -подуровень заполняется у следующих за иттрием элементов ( $Z = 40-48$ ). У атомов молибдена ( $Z = 42$ ) и серебра ( $Z = 47$ ) наблюдаются такие же исключения, как у атомов марганца ( $Z = 25$ ) и меди ( $Z = 29$ ). Электронная формула молибдена:



Электронная формула серебра:

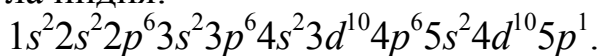


Электронная структура, атома кадмия ( $Z = 48$ ):

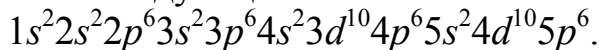


5	↑↓																		
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

Начиная с индия ( $Z = 49$ ), электроны заполняют  $5p$ -подуровень. Электронная формула индия:

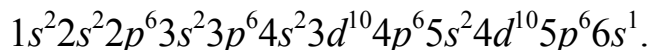


У атомов ксенона ( $Z = 54$ ) все  $5p$ -ячейки заполнены. Электронная структура атома ксенона следующая:

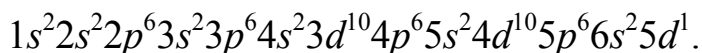


5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

$Z = 55$ . Cs (цезий) –  $Z = 86$ . Rn (радон). С цезия начинается шестой период. Один электрон атома цезия садится на новый  $n = 6$  энергетический уровень:



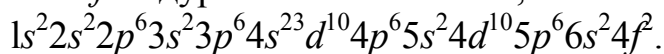
У атома лантана ( $Z = 57$ ) начинается заполнение  $5d$ -уровня. Электронная формула:



За лантаном следуют лантаноиды – группа из 14 элементов. По своим свойствам они похожи на лантан и должны бы занимать в периодической системе элементов одну клеточку вместе с лантаном. Лантаноиды вынесены в отдельный ряд и обычно помещаются внизу таблицы Менделеева. Характерной особенностью лантаноидов является то, что в атомах этих элементов происходит заполнение  $4f$ -подуровня, поэтому лантаноиды часто называют  $f$ -элементами, или  $4f$ -элементами.

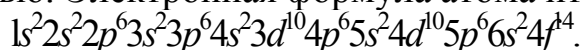
Первым в ряду лантаноидов стоит церий ( $Z = 58$ ). У церия, как у следующего за лантаном элемента, должно бы продолжиться заполне-

ние  $5d$ -подуровня. Однако начиная с церия, электроны заполняют  $4f$ -подуровень и вместе с тем один электрон из  $5d$ -подуровня переходит на подуровень  $4f$ , так как  $4f$ -подуровень лежит ниже, чем  $5d$ -подуровень:

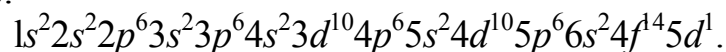


6	↑↓																		
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

У атомов элементов от  $Z = 59$  и до  $Z = 70$  (иттербий)  $4f$ -подуровень заполняется полностью. Электронная формула атома иттербия:

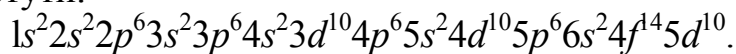


После полного заполнения  $4f$ -подуровня заполняется  $5d$ -подуровень. Так, у атома лютеция ( $Z = 71$ ) один электрон находится на  $5d$ -подуровне:

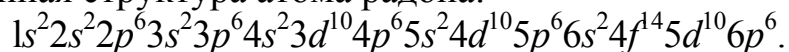


6	↑↓																		
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

У атомов элементов гафния ( $Z = 72$ ), тантала ( $Z = 73$ ), вольфрама ( $Z = 74$ ), рения ( $Z = 75$ ), осмия ( $Z = 76$ ), иридия ( $Z = 77$ ), платины ( $Z = 78$ ), золота ( $Z = 79$ ) и ртути ( $Z = 80$ ) заполняется  $5d$ -подуровень. Электронная формула атома ртути:



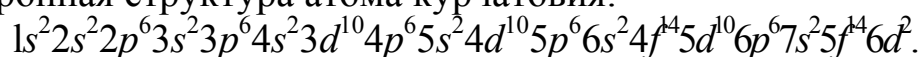
Затем у атома таллия электроны начинают заполнять  $6p$ -подуровень. У атома радона ( $Z = 86$ )  $6p$ -подуровень заполнен полностью. Электронная структура атома радона:



6	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓															
$n = 1$	↑↓																		

$Z = 87$ . Fr (франций) –  $Z = 104$ . Cu (курчатовий). Элементы от франция к курчатовию занимают седьмой период системы элементов Д.И. Менделеева. У атомов этих элементов порядок заполнения электронами подуровней такой же, как у атома элементов шестого периода. У атомов франция ( $Z = 87$ ) и радия ( $Z = 88$ ) происходит заполнение  $7s$ -подуровня. У атома актиния один электрон занимает  $6d$ -подуровень. У атомов актиноидов ( $Z = 90 - Z = 102$ ) происходит заполнение  $5f$ -ячеек (подобно лантаноидам –  $4f$ ). Затем у лоуренция ( $Z = 103$ ) и курчатовия ( $Z = 104$ ) идет заполнение  $6d$ -подуровня.

Электронная структура атома курчатовия:



7	↑↓																
6	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓													
5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓													
$n = 1$	↑↓																

Если будут открыты следующие элементы, то они должны продолжить заполнение  $6d$ -подуровня.

В зависимости от того, какой подуровень в атомах элементов заполняется в последнюю очередь, различают  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементы. Например, у  $d$ -элементов в последнюю очередь заполняется электронами предвнешний  $d$ -подуровень, последние электроны занимают  $d$ -подуровень.

Из рассмотренных примеров видно, что в распределении электронов по уровням и подуровням есть строгая закономерность, выяснив которую, нетрудно написать электронную формулу атома любого элемента. Так, у водорода и гелия (элементов первого периода) заполняется  $1s$ -подуровень. У элементов следующих малых периодов (второго и третьего) после заполнения  $ns$ -подуровня двумя электронами заполняется  $np$ -подуровень шестью электронами (III – VIII группы).

Для четвертого и пятого больших периодов после заполнения  $4s$ - и  $5s$ -подуровня электроны занимают предвнешний  $(n-1)d$ -подуровень ( $d$ -уровень заполняется у десяти так называемых  $d$ -элементов: в четвертом периоде от скандия до цинка, а в пятом периоде от иттрия до кадмия).

После заполнения  $(n - 1)d$ -подуровня десятью электронами ( $d^{10}$ ) продолжается заполнение внешнего  $np$ -подуровня шестью электронами.

Для элементов шестого и седьмого больших периодов следующая последовательность в заполнении электронами энергетических подуровней: сначала подуровень  $ns$  ( $s^2$ ), затем очередной электрон занимает  $(n-1)d$  подуровень (лантан и актиний), но так как за лантаном идут лантаноиды, а за актинием – актиноиды, то дальше заполняются  $4f$  и  $5f$ -подуровни. Только после заполнения четырнадцатью электронами  $4f$ - и  $5f$ -оболочки заполняется  $(n-1)d$ -подуровень.

Для написания электронной формулы атома любого элемента достаточно знать положение этого элемента в периодической системе, т. е. достаточно знать номер группы, периода, а для больших периодов – номер ряда. Номер периода дает число электронных слоев (значение главного квантового числа  $n$ ); номер группы – число электронов на внешнем слое, для переходных элементов – на внешнем и предпоследнем; а указание ряда (для больших периодов) позволяет легко установить, когда заполняется  $d$ -электронный подуровень, так как элементы III – VII групп четных рядов и элементы I – II групп нечетных рядов –  $d$ -элементы.

## 14. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

1 марта 1969 г. исполнилось 100 лет со дня открытия одного из величайших законов естествознания – периодического закона химических элементов. В статье, посвященной столетию этого закона, академик И.В. Петрянов-Соколов писал: «История – сурова. Она придирчиво сортирует все, что найдено и создано человеком. Очень немногое она хранит в течение века. Удивительная и привычная простота и четкость менделеевской таблицы из школьного учебника наших дней скрывает теперь от нас ту непостижимую, гигантскую кропотливую работу по освоению и переработке всего, что было найдено и познано до Менделеева, которую пришлось ему выполнить, чтобы стала возможной и осуществимой гениальная интуитивная догадка о существовании в мире закона периодичности свойств элементов».

В XIX в. химия стала развиваться ускоренными темпами; накопилось большое количество опытных данных, возникла потребность систематизации химических элементов. Многие ученые пытались объединить элементы в группы, исходя из сходства свойств этих элементов. Систематикой химических элементов занимались такие видные ученые, как И.В. Деберейнер, Дж.А. Ньюлэндс, Л.Ю.Мейер; за основу систематизации принимали и атомный вес, и химический эквивалент, и валентность, но внутренней связи между группами элементов они не обнаруживали. Подходя к классификации химических элементов метафизически, пытаясь систематизировать только известные в то время элементы, ни один из предшественников Д.И. Менделеева не мог открыть всеобщую связь элементов, создать единую стройную систему, отражающую закон развития материи. Эта важная для науки задача была блестяще разрешена великим русским ученым Д.И. Менделеевым, открывшим периодический закон и создавшим периодическую систему элементов. Работу Д.И. Менделеева можно разделить на три этапа: открытие периодического закона; построение периодической системы элементов на основе периодического закона; логические выводы из периодического закона и периодической системы элементов.

*Открытие периодического закона.* В основу систематизации Д.И. Менделеев положил атомную массу как точное, измеримое и не подлежащее никакому сомнению свойство элемента.

Расположив все известные в то время 63 элемента по возрастанию атомных масс, Д.И. Менделеев обнаружил, что сходные по свойствам элементы встречаются через определенные интервалы, т. е. одни и те же свойства периодически повторяются в ряду элементов. Был сделан вывод, что свойства элементов – периодическая функция их атомных масс. Такая закономерность в изменении свойств элементов нашла свое отражение в периодическом законе, который Д.И. Менделеев сформулировал следующим образом: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов.*

Чтобы увидеть найденную Д.И. Менделеевым закономерность, проследим, как происходит изменение свойств в ряду первых 20 элементов. От лития до фтора изменяются свойства от резко выраженных металлических до резко выраженных неметаллических. Подобная



картина наблюдается в следующей группе элементов от натрия до аргона.

Последовательность элементов, в пределах которой закономерно изменяются свойства от резко выраженных металлических к резко выраженным неметаллическим, Д.И. Менделеев назвал *периодом*.

Таким образом, ученый установил, что свойства элементов зависят от атомных масс, форма зависимости периодическая.

Как известно, главная характеристика атома любого элемента – не атомная масса, а величина положительного заряда его ядра. Она более точно характеризует атом каждого элемента. От величины заряда ядра зависит общее число электронов в атоме и его положение в периодической системе (номер элемента в периодической системе равен числу электронов и заряду ядра). От заряда ядра зависят все свойства элемента. В связи с этим претерпела изменение и формулировка периодического закона. Современная формулировка периодического закона такова: *свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов*.

Эта формулировка легко объясняет те аномалии, которые встречаются в таблице Д.И. Менделеева. (Например, аргон с атомной массой 39,948 стоит впереди калия, атомная масса которого меньше 39,102; теллур с атомной массой 127,60 стоит впереди йода, атомная масса которого 126,90).

Новая формулировка периодического закона нисколько не противоречит формулировке, данной Д.И. Менделеевым. Она только базируется на новых данных, которые придают закону и периодической системе научную обоснованность и подтверждают их правильность.

*Периодическая система элементов*. Создавая периодическую систему элементов, Д.И. Менделеев руководствовался не только атомными массами элементов, но и всей совокупностью их физических и химических свойств.

Периодическая система элементов представляет собой графическое изображение периодического закона Д.И. Менделеева. После открытия ученый поставил перед собой цель составить периодическую систему элементов. Начался второй этап его работы.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII
1	(H)							
2	3 <b>Li</b> 6,939 ЛИТИЙ	4 <b>Be</b> 9,0122 БЕРИЛЛИЙ	5 10,811 <b>B</b> БОР	6 12,01115 <b>C</b> УГЛЕРОД	7 14,0067 <b>N</b> АЗОТ	8 15,9994 <b>O</b> КИСЛОРОД	9 18,9984 <b>F</b> ФТОР	10 20,179 <b>Ne</b> НЕОН
3	11 22,9898 <b>Na</b> НАТРИЙ	12 24,305 <b>Mg</b> МАГНИЙ	13 26,9815 <b>Al</b> АЛЮМИНИЙ	14 28,086 <b>Si</b> КРЕМНИЙ	15 30,9738 <b>P</b> ФОСФОР	16 32,064 <b>S</b> СЕРА	17 35,453 <b>Cl</b> ХЛОР	18 39,948 <b>Ar</b> АРГОН
4	19 39,102 <b>K</b> КАЛИЙ	20 40,08 <b>Ca</b> КАЛЬЦИЙ	21 44,956 <b>Sc</b> СКАНДИЙ	22 47,90 <b>Ti</b> ТИТАН	23 50,942 <b>V</b> ВАНАДИЙ	24 51,996 <b>Cr</b> ХРОМ	25 54,9380 <b>Mn</b> МАРГАНЕЦ	26 55,847 ЖЕЛЕЗО 27 58,933 КОБАЛЬТ 28 58,71 НИКЕЛЬ
5	29 63,5436 <b>Cu</b> МЕДЬ	30 65,37 <b>Zn</b> ЦИНК	31 69,72 <b>Ga</b> ГАЛЛИЙ	32 72,59 <b>Ge</b> ГЕРМАНИЙ	33 74,9216 <b>As</b> МЫШЬЯК	34 78,96 <b>Se</b> СЕЛЕН	35 79,904 <b>Br</b> БРОМ	36 83,80 <b>Kr</b> КРИПТОН
	37 85,47 <b>Rb</b> РУБИДИЙ	38 87,62 <b>Sr</b> СТРОНЦИЙ	39 88,905 <b>Y</b> ИТТРИЙ	40 91,22 <b>Zr</b> ЦИРКОНИЙ	41 92,906 <b>Nb</b> НИОБИЙ	42 95,94 <b>Mo</b> МОЛИБДЕН	43 [99] <b>Tc</b> ТЕХНЕЦИЙ	44 101,07 <b>Ru</b> РУТЕНИЙ
	47 107,868 <b>Ag</b> СЕРЕБРО	48 112,40 <b>Cd</b> КАДМИЙ	49 114,82 <b>In</b> ИНДИЙ	50 118,69 <b>Sn</b> ОЛОВО	51 121,75 <b>Sb</b> СУРЬМА	52 127,60 <b>Te</b> ТЕЛЛУР	53 126,9044 <b>I</b> ЙОД	45 102,905 <b>Rh</b> РОДИЙ
								46 106,4 <b>Pd</b> ПАЛЛАДИЙ
								54 131,30 <b>Xe</b> КСЕНОН

6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78				
	<b>Cs</b> 132,905 ЦЕЗИЙ	<b>Ba</b> 137,34 БАРИЙ	<b>La*</b> 138,91 ЛАНТАН	<b>Hf</b> 178,49 ГАФНИЙ	<b>Ta</b> 180,948 ТАНТАЛ	<b>W</b> 183,85 ВОЛЬФРАМ	<b>Re</b> 186,2 РЕНИЙ	<b>Os</b> 190,2 ОСМИЙ	<b>Ir</b> 192,2 ИРИДИЙ	<b>Pt</b> 195,09 ПЛАТИНА				
7	79	80	81	82	83	84	85	86						
	196,967 ЗОЛОТО	<b>Au</b> 200,589 ЗОЛОТО	<b>Hg</b> 204,37 РТУТЬ	<b>Tl</b> 207,19 ТАЛЛИЙ	<b>Pb</b> 208,980 СВИНЕЦ	<b>Bi</b> 208,980 ВИСМУТ	<b>Po</b> [210] ПОЛОНИЙ	<b>At</b> [222] АСТАТ	<b>Rn</b> РАДОН					
	87	88	89	104										
	<b>Fr</b> [223] ФРАНЦИИ	<b>Ra</b> [226] РАДИЙ	<b>Ac**</b> [227] АКТИНИЙ	<b>Ku</b> [264] КУРЧАТОВИЙ										
* ЛАНТАНОИДЫ														
Ce 140,12 ЦЕРИЙ	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	<b>Pr</b> 140,907 ПРАЗЕОДИМ	<b>Nd</b> 144,24 НЕОДИМ	<b>Pm</b> [147] ПРОМЕТИЙ	<b>Sm</b> 150,35 САМАРИЙ	<b>Eu</b> 151,96 ЕВРОПИЙ	<b>Gd</b> 157,25 ГАДОЛИНИЙ	<b>Tb</b> 158,924 ТЕРБИЙ	<b>Dy</b> 162,50 ДИСПРОЗИЙ	<b>Ho</b> 164,930 ГОЛЬМИЙ	<b>Er</b> 167,26 ЭРБИЙ	<b>Tm</b> 168,934 ТУЛИЙ	<b>Yb</b> 173,04 ИТТЕРБИЙ	<b>Lu</b> 174,97 ЛЮЦЕРИЙ	
Th 232,038 ТОРИЙ	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	<b>Pa</b> [231] ПРОТАКТИНИЙ	<b>U</b> 238,03 УРАН	<b>Np</b> [237] НЕПТУНИЙ	<b>Pu</b> [244] ПЛУТОНИЙ	<b>Am</b> [243] АМЕРИЦИЙ	<b>Cm</b> [247] КУРИЙ	<b>Bk</b> [247] БЕРКЛИЙ	<b>Cf</b> 252 КАЛИФОРНИЙ	<b>Es</b> 254 ЭЙНШТЕЙНИЙ	<b>Fm</b> [257] ФЕРМИЙ	<b>Md</b> [257] МЕНДЕЛЕВИЙ	<b>No</b> [255] НОВЕЛИЙ	<b>Lr</b> [256] ЛОУРЕНСИЙ	
** АКТИНОИДЫ														

Он оказался наиболее трудным, поскольку нужно было распределить элементы на группы сходных по свойствам элементов, исправить атомные массы у многих элементов, оставить места для неоткрытых элементов.

Со всеми трудностями Д.И. Менделеев успешно справился, и система элементов была создана. В 1871 г. Д.И. Менделеев дает второй вариант периодической системы – так называемую короткую форму таблицы, в которой четко выявлены различные степени сродства между элементами. Конструкция современной периодической системы в принципе мало отличается от Менделеевского варианта 1871 г.

В этом варианте, в отличие от первоначального, Д.И. Менделеев все элементы разделил на восемь групп. Номер группы отвечает высшей валентности входящих в нее элементов.

*Группой* названа совокупность элементов с одинаковой высшей валентностью по кислороду. Элементы группы разделяются на подгруппы. Обычно различают главную и побочную подгруппы. *Подгруппа* объединяет элементы данной группы, более сходные по своим химическим свойствам. Каждый элемент, кроме нахождения в той или иной группе и подгруппе, находится еще в одном из семи периодов.

*Периодом*, как отмечено выше, называется такая последовательность элементов, на протяжении которой их свойства изменяются в порядке постепенного усиления от типично металлических до типично неметаллических. В середине периодов находятся обычно так называемые амфотерные, совмещающие в той или иной степени как металлические, так и неметаллические свойства, элементы.

Периоды неравномерны по числу входящих в них элементов. Три первых периода называются малыми, остальные четыре – большими. Большие периоды разбиты на два ряда.

Над составлением, вернее усовершенствованием, периодической таблицы элементов Д.И. Менделеев работал вплоть до 1905 г. В течение этого времени ученый сталкивался с рядом трудностей, связанных с тем, что элементы еще были не открыты и атомные массы многих элементов были определены неправильно. Однако Д. И. Менделеев, будучи глубоко убежденным в существовании периодического закона, делает ряд логических выводов, которые являются третьим, как бы завершающим этапом, в его работе.

*Логические выводы*, сделанные Д.И. Менделеевым:

- 1) должны существовать и должны быть открыты неизвестные в то время элементы;
- 2) должны быть исправлены атомные веса ряда элементов;
- 3) переход от типичных металлов к типичным неметаллам не должен быть очень резким.

Для неоткрытых элементов Д.И. Менделеев в периодической таблице оставляет ряд свободных клеток. Так, были оставлены свободные места для элементов № 21, № 31, № 32, № 43.

Эти элементы Д.И. Менделеев назвал экабор, экаалюминий, экасилиций, экамарганец (слово «эка» означает «одно и то же»). Д.И. Менделеев не только оставил свободные клетки в периодической таблице, но и очень подробно описал физические и химические свойства этих элементов. В течение 15 лет были открыты элементы № 21 – скандий, № 31 – галлий, № 32 – германий. Свойства этих элементов, установленные опытным путем, с поразительной точностью совпали с предсказаниями Д.И. Менделеева. В качестве примера сопоставим свойства экасилиция, описанные Д.И. Менделеевым в 1871 г., со свойствами элемента №32 (германий), открытого К.А. Винклером в 1886 г.

*Свойства экасилиция*

Атомный вес 72. Серый тугоплавкий металл. Уд. вес 5,5. Должен получаться восстановлением окиси водородом. Формула окиси  $\text{ЭO}_2$ . Уд. вес. окиси 4,7. Хлорид  $\text{ЭCl}_4$  – жидкость. Уд. вес 1,9. Температура кипения 90.

*Свойства германия*

Атомный вес 72,6. Серый тугоплавкий металл. Уд. вес 5,35. Получается восстановление монокиси водородом. Формула – окиси  $\text{GeO}_2$ . Уд. вес окиси 4,7. Хлорид  $\text{GeCl}_4$  – жидкость Уд. вес 1,807. Температура кипения 86.

Будучи убежденным в том, что периодический закон отражает объективную действительность, Д.И. Менделеев исправил общепринятые тогда атомные массы ряда элементов: атомная масса бериллия была исправлена с 13,5 на 9; индия – с 76,6 на 113; урана – с 120 на 240; тория – с 116 на 232 и т. д.

Д.И. Менделеев понимал, что открытый им периодический закон и составленная на основе этого периодическая система элементов обладают внутренней способностью к развитию.

Открытие ранее неизвестных элементов – инертных газов, транс-урановых элементов, создание теории строения атомов не только не поколебали созданную Д.И. Менделеевым периодическую систему, но сделали ее еще более полной и стройной.

## 15. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ. ЗАКОН МОЗЛИ

Как было выяснено, в настоящее время количественной характеристикой элемента считают не массу атома, а его порядковый номер, соответствующий числу протонов в ядре. Все элементы в периодической системе расположены по возрастанию порядкового номера. Эту важнейшую константу элемента (порядковый номер) можно установить на основе рентгеновского спектра.

Рентгеновские лучи обладают очень короткими длинами волн. Получить спектр рентгеновских лучей при помощи обычных призм или дифракционных решеток никак не удавалось. Расчеты показали, что для получения рентгеновских спектров необходимо иметь дифракционную решетку с 1 000 000 делений на 1 см. Сделать такую решетку практически невозможно. В 1912 г. швейцарский физик М. фон Лауэ предложил использовать в качестве решетки для рентгеновских лучей кристалл. Предложение М. фон Лауэ было экспериментально подтверждено В. Фридрихом и В. Клиппингом, которые, пропуская пучок рентгеновских лучей через кристалл, получили на фотографической пластинке дифракционную картину. Рентгеновские лучи дали спектр.

Рентгеновские спектры очень просты. Этим они отличаются от линейчатых спектров паров или газов. Рентгеновский спектр любого элемента состоит из ряда серий:  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $P$ . Но каждая серия содержит лишь несколько линий. Например, в серии  $K$  всего пять линий, которые в порядке уменьшения яркости обозначаются:  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1}$ ,  $K_{\beta 2}$ ,  $K_{\gamma}$ . Линии рентгеновского спектра в зависимости от лучеиспускающего элемента смещаются в ту или иную сторону.

Исследованием рентгеновских спектров долгое время занимался английский ученый Г.Г.Д. Мозли. В 1913 г. он обнаружил, что с увеличением порядкового номера линии каждой серии смещаются в сторону убывания длин волн. Причем рентгеновское излучение не зависит от того, в каком виде находится данный элемент – в виде простого вещества или соединения.

Частота колебаний рентгеновских лучей, испускаемых элементами, линейно связана с порядковыми номерами атомов.

Опираясь на экспериментальные данные, Г.Г.Д. Мозли установил следующий закон: *корни квадратные из обратных значений длин волн определенной линии характеристического рентгеновского спектра находятся в линейной зависимости от порядковых номеров элементов.*

Математически закон Мозли выражается следующей формулой:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - b), \quad (40)$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $Z$  — порядковый номер;  $a$  и  $b$  — коэффициенты:  $a$  — переменный коэффициент для каждой линии в спектре, численно равный  $1,09 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{n_{\text{ближ}}^2} - \frac{1}{n_{\text{дальн}}^2} \right)$ ;  $b$  — постоянная экранирования, или коэффициент заслона, указывающий на уменьшение величины заряда ядра, к которому притягивается электрон (рис. 17).

Важное значение закона Мозли заключается в том, что непосредственно из опыта можно было найти порядковые номера элементов и доказать, что они точно соответствуют последовательности элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Размещение элементов по атомным номерам устраняет все аномалии в периодической таблице. Калий следует за аргоном, никель — за кобальтом, йод — за теллуrom, несмотря на то, что их атомные веса требуют обратного порядка размещения.

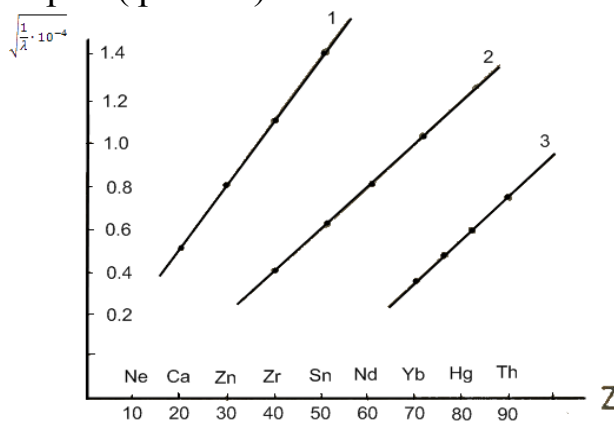


Рис. 17. Зависимость длин волн рентгеновского спектра от атомного номера элемента

Когда в 1914 г. Мозли разработал свою таблицу атомных номеров элементов, то в ней было шесть пустых мест, соответствующих шести неизвестным элементам, для которых закон Мозли точно указал строение характеристических рентгеновских спектров, что привело к открытию двух элементов из шести оставшихся, не обнаруженных между водородом и ураном: гафния (№ 72), найденного в циркониевых рудах, и рения (№ 75), найденного в платиновых металлах.

## 16. СТРУКТУРА СОВРЕМЕННОЙ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящее время периодическая система охватывает 104 элемента, расположенных по порядку возрастания заряда ядра. Используют как короткую, так и длиннопериодную форму периодической системы элементов. Обе формы современной периодической системы не являются точными копиями соответствующих вариантов периодической системы элементов, предложенной Д. И. Менделеевым.

В современные варианты внесены существенные изменения, однако общие черты, общие закономерности принадлежат Д.И. Менделееву.

Согласно новой формулировке периодического закона свойства элементов и соединений этих элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов. Но заряды ядер изменяются монотонно от 1 до 104, поэтому причину периодичности свойств по-прежнему объяснить трудно. Основной ключ к разгадке природы периодичности – строение электронной оболочки атома.

В короткой форме (см. табл. 4) все типы элементов смешаны, в одних и тех же группах расположены *s*- и *d*- или *p*- и *d*-элементы по величине их максимальной валентности. В длиннопериодной форме каждая подгруппа элементов занимает свой вертикальный столбец. По горизонтали расположены периоды. Периоды начинаются элементами, в атомах которых на новом электронном уровне появляется первый *s*-электрон: водород, литий, натрий и т. д. Периоды заканчиваются инертными газами, в атомах которых полностью заполнен *p*-подуровень (за исключением гелия, у которого уровень застраивается двумя *s*-электронами). Номер периода указывает число электронных уровней в атоме данного элемента и равен значению главного квантового числа *n*.

Число элементов в периодах можно определить по следующим формулам:

а) для нечетных периодов ( $n = 1, 3, 5, 7$ )

$$x = 0,5(n + 1)^2; \quad (41)$$

б) для четных периодов ( $n = 2, 4, 6$ )

$$x = 0,5(n + 2)^2. \quad (42)$$



Номер периода  $n = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$ . Число элементов в периоде  $x=2; 8; 8; 18; 18; 32; 32$ ,

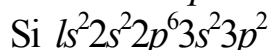
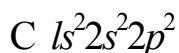
За исключением первого периода наблюдается парность периодов, т. е. в двух соседних периодах содержится одинаковое число электронов. Первые три периода – малые – содержат 2, 8 и 8 элементов соответственно; четвертый, пятый, шестой и седьмой периоды – большие. В короткой форме периодической таблицы элементов малые периоды занимают один, а большие периоды – два горизонтальных ряда. В длиннопериодной форме периодической системы все периоды занимают по одному горизонтальному ряду. Большие периоды отличаются от малых тем, что между  $s$ - и  $p$ -элементами вклиниваются  $d$ -элементы (четвертый и пятый периоды) и  $d$ - и  $f$ -элементы (шестой и седьмой периоды).

В короткой форме периодической системы  $f$ -элементы вынесены из системы и помещены внизу под таблицей.

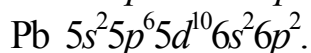
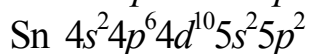
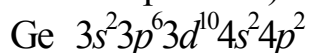
Элементы малых периодов называются типическими. Зная химические формулы соединений типических элементов, по аналогии можно писать формулы всех других элементов соответствующей группы. Если главное квантовое число  $n$  определяет положение элемента в периоде, то сочетание орбитального, магнитного и спинового квантовых чисел – положение элемента в соответствующей группе периодической системы. В соответствии с максимальным числом электронов на внешнем слое элементы периодической системы подразделяются на восемь групп.

В короткой форме периодической системы каждая группа разбивается на подгруппы. Одну подгруппу составляют элементы, химические знаки которых смещены в периодической системе влево, а другую – элементы, химические знаки которых смещены вправо. Подгруппы, в которые входят  $s$ - и  $p$ -элементы, называются главными подгруппами. Подгруппы, состоящие только из элементов больших периодов ( $d$ -элементы), называются побочными. Элементы подгруппы, имеющие одинаковое число электронов на внешнем и предвнешнем слоях, называются полными электронными аналогами. Учитывая наличие в группе типических элементов ( $s$ - и  $p$ -элементов малых периодов) и полных электронных аналогов, элементы каждой группы, согласно Б.В. Некрасову, можно разделить на три подгруппы. Например, IV группа делится на следующие три подгруппы:

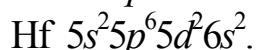
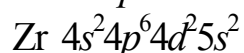
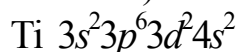
Типические элементы



Подгруппа германия (аналоги германия)



Подгруппа титана (аналоги титана)



С точки зрения учения о строении атома легко объясняется двойственное положение в периодической системе водорода. С одной стороны, атом водорода имеет один внешний электрон, который он может отдавать атомам других элементов (подобно Na, K). В этом случае водород проявляет металлические свойства (отдача электронов) и должен находиться в главной подгруппе I группы. С другой стороны, поскольку на первом уровне от ядра может находиться два электрона, водород, подобно галогенам, может принимать один электрон ( $H + e = H^-$ ). В этом случае водород проявляет неметаллические свойства и должен находиться в главной подгруппе VII группы. Двойственность водорода дает возможность отнести его как к I, так и к VII группам. Однако часто водород ставят только в первую группу, поскольку он начинает период.

## 17. ОБЗОР ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, ВЫРАЖАЕМЫХ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Опираясь на периодический закон, периодическую систему элементов и знание электронной структуры атомов, можно представить и описать свойства простых и сложных веществ. Свойства атомов элементов в простых и сложных веществах в общем случае определяются радиусом, зарядом (если атом переходит в ион) и электронной структурой.

Как было показано, заполнение электронных оболочек атома происходит строго закономерно, с соблюдением принципа наименьшей энергии. В свою очередь, потеря атомом электронов идет в обратном

порядке. Сначала от атома отрываются электроны, находящиеся на внешнем слое, которые удерживаются ядром атома наиболее слабо. Электроны, принимающие участие в химических реакциях, называются валентными. Опыт показывает, что в образовании химических связей принимают участие электроны наружного или предвнешнего слоя, т. е. электроны, обладающие наибольшим запасом энергии и имеющие наименее прочную связь с ядром. Для *s*-элементов валентными являются электроны *s*-подуровня внешнего энергетического слоя; для *p*-элементов – *p*- и *s*-электроны внешнего энергетического уровня; для *d*-элементов валентные *s*-электроны внешнего слоя и *d*-электроны предвнешнего слоя.

### Изменение валентности элементов

Под валентностью понимают свойство атомов данного элемента образовывать химические связи с атомами других элементов. Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов атома, способных участвовать в образовании химических связей с другими элементами.

Рассмотрим изменение максимальной валентности элементов малых периодов на примере второго периода и больших – на примере четвертого периода.

У элементов второго периода на внешнем уровне содержатся *s*-электроны (Li и Be) и *p*-электроны (B, C, N, O, F, Ne).

У лития один валентный электрон на *2s*-подуровне ( $2s^1$ ), валентность – 1. У бериллия на *2s*-подуровне два электрона ( $2s^2$ ). При возбуждении *s*-электроны распариваются (структура  $2s^1 2p^1$ ), максимальная валентность бериллия – 2. У бора и последующих элементов (C, N, ...) валентны электроны *2s*- и *2p*-подуровней. Максимальная валентность бора – 3 (структура возбужденного атома  $2s^1 2p^2$  – три неспаренных электрона), углерода – 4 и т. д. Максимальная валентность любого элемента равна номеру группы.

У кислорода структура внешнего электронного слоя  $s^2 p^4$ , а у атома фтора  $s^2 p^5$ , у кислорода имеется всего два неспаренных электрона, а у атома фтора – один неспаренный электрон. Возможности распаривания нет, так как нет свободных ячеек на втором уровне. В связи с этим максимальная валентность, равная номеру группы, у этих элементов

не может быть достигнута. Максимальная валентность фтора равна 1. Однако у элементов, стоящих под кислородом и фтором (S, Cl), максимальная валентность, равная номеру группы, уже достигается, так как у элементов третьего и т. д. периодов имеется *d*-подуровень, на который могут переходить электроны при возбуждении атома.

Четвертый период – большой, он содержит два *s*-элемента (*K* и *Ca*), десять *d*-элементов (*Sc*, *Ti*, ..., *Cu* и *Zn*) и шесть *p*-элементов (*Ga*, *Ge* и т. д.). Максимальная валентность *s*-элементов равна 1 и 2 (соответственно у калия и кальция). У скандия, титана и последующих *d*-элементов валентными являются электроны *4s*- и *3d*-подуровней. Электронная конфигурация скандия  $4s^2$  и  $3d^1$ . Два *4s*-электрона распариваются, максимальная валентность скандия равна 3. У титана, ванадия, хрома и марганца заполняется электронами *3d*-подуровень: по одному электрону в каждой ячейке. В результате распаривания двух *4s*-электронов возбужденный атом марганца будет иметь 7 неспаренных электронов, его максимальная валентность 7 – равна номеру группы. У последующих *d*-элементов происходит спаривание *d*-электронов, число неспаренных электронов уменьшается. Так, структура цинка  $3d^{10}4s^2$ . Конфигурация  $d^{10}$  очень устойчива. Распариваются только *4s*-электроны. В результате максимальная валентность, например, цинка равна только двум. После цинка в периоде идут *p*-элементы (*Ga*, *Ge* и т. д.). Валентные электроны этих элементов находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего слоя, и максимальная валентность изменяется так же, как у *p*-элементов малых периодов. Таким образом, максимальная валентность, как правило, равна номеру группы. Поскольку номер группы изменяется от 1 до 8, то и валентность должна изменяться в этих пределах. На практике встречается ряд отступлений от этого правила. Выше были указаны отклонения от максимального значения валентности у кислорода и фтора. Отступления от максимальной валентности для других элементов 2, 4, 5, 6-го периодов без учета лантаноидов и актиноидов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Валентность элементов

Валентность	2			4				5			6					
				Fe	Co	Ni	Cu	Kr	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au	At	Rn
По системе				8	8	8	1	8	8	8	1	8	8	1	7	8
Истинная				6	5	4	3	6	6	4	3	6	6	3	5	4

## Изменение радиусов атомов по периодам и группам

Химические свойства элементов определяются значениями энергии ионизации, сродством к электрону и электроотрицательностью. Эти характеристики, в свою очередь, зависят от размера атома элемента, заряда его ядра и строения электронной оболочки. Размеры атомов или ионов определяются величинами их атомных или ионных радиусов. Вследствие волновой природы электронов атом не имеет строго определенных границ, поэтому измерить абсолютные его размеры невозможно. Практически используют эффективные радиусы, которые определены из строения молекул и кристаллов.

Изменение атомных радиусов в периодической системе носит периодический характер. В периодах атомные и ионные радиусы по мере увеличения заряда ядра уменьшаются. В атомах элементов, находящихся в одном периоде, содержится одно и то же количество электронных слоев, однако по мере увеличения заряда ядра усиливается взаимодействие между электронами и ядром, в результате чего эффективные радиусы элементов в периодах слева направо уменьшаются (эффект сжатия атомов). Наибольшее уменьшение радиусов наблюдается у элементов малых периодов, например, третьего, так как у них заполняется внешний квантовый слой. (Радиусы даны в ангстремах).

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Az
1,86	1,60	1,43	1,17	1,10	1,04	0,99	1,54

При переходе от Na к Cl радиус атома уменьшился вдвое (на 0,87 Å). Радиус атома аргона больше, чем атома хлора. Эффект сжатия атомов элементов, имеющих полностью заполненный внешний электронный уровень, проявляется в меньшей степени.

В больших периодах наблюдается аналогичное уменьшение радиусов атомов, однако в пределах *d*- и *f*-элементов радиусы уменьшаются более плавно. Это уменьшение называется соответственно *d*- и *f*-сжатием. Например, у *d*-элементов четвертого периода (от Sc до Zn) радиусы атомов уменьшаются незначительно. Радиус атома Sc равен 1,60 Å, а атома Zn – 1,33 Å; *d*-сжатие элементов четвертого периода составляет 0,27 Å. В ряду лантаноидов радиусы атомов уменьшаются еще более плавно. Если у атома церия радиус 1,83 Å, то у атома лютеция, находящегося в конце лантаноидного ряда, радиус уменьшился только до 1,73 Å. Лантаноидное сжатие составляет всего 0,10 Å.

Рассмотрим изменение радиусов атомов в пределах групп. В главных подгруппах радиусы атомов увеличиваются сверху вниз. В качестве примера рассмотрим радиусы атомов элементов (в ангстремах) главной подгруппы I группы:

Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
1,52	1,86	2,31	2,44	2,62	2,70

Увеличение радиусов атомов в подгруппах связано с тем, что при переходе от одного периода к другому увеличивается число энергетических уровней. Заполнение электронами новых энергетических уровней приводит к увеличению эффективных радиусов атомов.

В побочных подгруппах тоже увеличиваются радиусы атомов сверху вниз. Однако у *d*-элементов шестого периода, стоящих после лантаноидов, радиусы атомов близки или равны радиусам атомов элементов соответствующих подгрупп пятого периода (радиусы даны в ангстремах).

пятый период							
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
1,57	1,41	1,36	1,30	1,33	1,34	1,38	1,44
шестой период							
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
1,57	1,43	1,37	1,37	1,34	1,35	1,38	1,44

Это объясняется тем, что увеличение радиусов из-за возрастания числа электронных слоев при переходе от пятого к шестому периоду компенсируется лантаноидным сжатием. При аналогичной структуре валентных электронных слоев и примерно одинаковых размерах атомов и ионов *d*-элементы пятого и шестого периодов данной подгруппы близки по свойствам.

Периодическая система с учетом изменения атомных радиусов, составленная Дж. Кэмбеллом, приведена в табл.6. В эту систему не включены лантаноиды и актиноиды. Радиусы атомов и ионов определены рентгеноскопически.



## Изменение энергии ионизации по периодам и группам

Химическую природу элемента можно оценить способностью его атома терять и приобретать электроны. Способность атома терять электроны может быть количественно оценена энергией ионизации. *Энергией ионизации  $I$  называется количество энергии, необходимое для отрыва одного электрона от невозбужденного атома:*

$$\mathcal{E} + I = \mathcal{E}^+ + e.$$

Энергия ионизации выражается в ккал/г-атом, кДж/г-атом или эВ/атом. Значение энергии ионизации в эВ/атом численно равно потенциалу ионизации.

Для атома водорода энергию ионизации легко рассчитать теоретически из уравнения

$$I = \frac{2\pi m e^4}{h^2}.$$

Расчетное значение  $I$  атома водорода 13,6 эВ. Для многоэлектронных атомов существует несколько энергий ионизации  $I_1, I_2, I_3, \dots$ , соответствующих отрыву 1, 2, 3-го и т. д. электронов. При этом всегда  $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$ , так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заряд образующегося положительного иона, который сильнее притягивает электрон. Обычно пользуются величиной энергии ионизации первого электрона  $I_1$ . Энергия ионизации тесно связана с размерами атома: с увеличением радиуса атома она уменьшается, а с уменьшением радиуса – возрастает.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Радиус атома	1,52	1,13	0,88	0,77	0,70	0,66	0,64	1,12
Энергия ионизации, эВ/атом	5,89	9,320	8,296	11,256	14,53	13,614	17,418	21,559

В периодах слева направо энергия ионизации возрастает. Однако в пределах каждого периода изменение энергии ионизации  $I_1$  выражается не прямой, а ломаной линией и имеет периодический характер. Наименьшей энергией ионизации обладают  $s$ -элементы  $I$  группы, наибольшей –  $s$ - и  $p$ -элементы VIII группы (инертные газы). Местные максимумы и минимумы на возрастающих участках кривой отражают явление вторичной периодичности. Так, максимумы соответствуют элементам, у которых внешние подуровни заполнены полностью –  $s^2$  (Be, Mg, Ca) или наполовину –  $p^3$  (N, P, As), что свидетельствует о повышенной устойчивости подобных конфигураций. Отрыв непарного



электрона требует меньше работы, чем отрыв электрона от пары. Повышение энергии ионизации атомов Zn, Cd, Hg обусловлено тем, что у них полностью застроен внутренний  $d$ -подуровень ( $d^{10}$ ), а во внешнем уровне находится пара электронов.

В подгруппах  $s$ - и  $p$ -элементов энергия ионизации уменьшается, так как радиусы атомов увеличиваются.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Радиус атома, Å	1,52	1,86	2,31	2,44	2,62
Энергия ионизации, эВ/атом	5,39	5,138	4,339	4,176	3,893

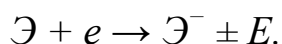
В подгруппах  $d$ -элементов, кроме подгруппы скандия, энергия ионизации, как правило, своруху вниз повышается. Например:

V	$I_1 = 6,74$ эВ /атом,
Nb	$I_1 = 6,88$ эВ/атом,
Ta	$I_1 = 7,88$ эВ/атом.

Повышение энергии ионизации в подгруппах  $d$ -элементов вызвано эффектом проникновения электронов к ядру. Согласно квантовой механике внешние электроны проникают к ядру через слои внутренних электронов. Это приводит к повышению прочности связи внешних электронов с ядром.

### **Изменение сродства к электрону по периодам и группам**

*Сродством к электрону называется количество энергии  $E$ , которое выделяется или поглощается в результате присоединения электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательно заряженный ион:*



Сродство к электрону выражается в ккал/г-атом, кДж/г-атом или эВ/атом.

Сродство к электрону определить экспериментально значительно труднее, чем энергию ионизации. Поэтому надежные значения сродства к электрону найдены лишь для небольшого числа элементов. Имеющиеся данные показывают, что в периодах и группах сродство к электрону изменяется закономерно. Наибольшим сродством к электрону обладают элементы VII группы, наименьшие и даже отрицательные значения сродства к электрону имеют атомы с конфигурацией  $s^2$  (Be, Mg, Ca) и  $s^2p^6$  (Ne, Ar, Kr) или с наполовину заполненным  $p$ -подуровнем (N, P, As), что служит дополнительным доказательством повышенной устойчивости указанных электронных конфигураций. Таким образом, сродство к электрону зависит от размеров атома и

электронной конфигурации. Изменение сродства к электрону по периодам показано на примере элементов второго периода.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Валентные электроны	$s^1$	$s^2$	$s^2p^1$	$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$
Сродство к электрону, ЭВ/атом	0,57	-0,6	0,2	1,25	-0,1	1,47	3,45	-0,57

Изменение сродства к электрону в ряду  $d$ -элементов показано на примере  $d$ -элементов четвертого периода.

	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Валентные электроны	$s^2$	$d^1s^2$	$d^2s^2$	$d^3s^2$	$d^5s^2$	$d^5s^2$
Радиус атома, Å	1,97	1,60	1,46	1,31	1,25	1,29
Энергия ионизации, эВ/атом	6,11	6,56	6,83	6,74	6,76	7,43
Сродство к электрону, эВ/атом	-1,50	-0,40	0,15	0,65	0,85	-1,20

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Валентные электроны	$d^6s^2$	$d^7s^2$	$d^8s^2$	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$	$d^{10}s^2p^1$
Радиус атома, Å	1,26	1,25	1,24	1,28	1,33	1,22
Энергия ионизации, эВ/атом	7,90	7,86	7,68	7,72	9,39	6,00
Сродство к электрону, В/атом	0,1	0,70	1,10	1,40	-0,9	0,18

Для элементов с устойчивой конфигурацией  $s^2$ ,  $d^5s^2$ ,  $d^{10}s^2$  имеет место отрицательное сродство к электрону. Это свидетельствует о том, что отрицательные ионы элементов с указанной конфигурацией существовать не могут. Для большинства других элементов сродство к электрону имеет положительное значение и в периоде слева направо, как правило, увеличивается.

В группах сверху вниз с увеличением радиусов атомов сродство к электрону, как видно из примера подгруппы галогенов, уменьшается.

	F	Cl	Br	J
Радиус атома, Å	0,64	0,99	1,14	1,33
Сродство к электрону, эВ/атом	3,62	3,82	3,54	3,29

Неожиданно малую величину сродства к электрону у атома фтора по сравнению с хлором можно объяснить отталкиванием электронов в плотно заполненном  $2p$ -подуровне. Подобное явление встречается в других подгруппах, например, сродство к электрону у атома натрия 0,74 эВ/атом, а у атома лития только 0,54 эВ/атом; у кремния сродство к электрону – 1,90 эВ/атом, а у углерода – только 1,13 эВ/атом.

Меньшее сродство к электрону у элементов второго периода по сравнению с элементами третьего периода тоже объясняется меньшими размерами атомов элементов второго периода, что обуславливает очень большую электронную плотность и делает менее устойчивыми отрицательные ионы.

### Изменение электроотрицательности

Для того чтобы решить вопрос: атом данного элемента легче теряет или присоединяет электрон – необходимо учесть энергию ионизации  $I$  и сродство к электрону  $E$ . Сумму энергии ионизации и сродства к электрону назвали электроотрицательностью (ЭО). Она измеряется в тех же единицах, что и энергия ионизации и сродство к электрону: ккал/г-атом, кДж/г-атом или эВ/г-атом. Например,

$$\text{ЭО}_F = I_F + E_F = 1736,36 + 339,74 = 2076,1 \text{ кДж/г-атом};$$

$$\text{ЭО}_{Li} = I_{Li} + E_{Li} = 514,63 + 20,92 = 535,55 \text{ кДж/г-атом}.$$

Для удобства вместо абсолютных значений электроотрицательности в ккал/г-атом, кДж/г-атом или эВ/г-атом используют значение относительной электроотрицательности (ОЭО). За единицу ОЭО принята электроотрицательность лития. Соответственно определены величины ОЭО остальных элементов (табл. 7).

Наименьшим значением электроотрицательности обладают  $s$ -элементы I группы, а наибольшим –  $p$ -элементы VII группы. В периодах слева направо электроотрицательность увеличивается. Атомы щелочных металлов легко теряют внешние электроны и поэтому обладают низкой ЭО; их можно назвать наиболее электроположительными элементами. Галогены имеют большую электроотрицательность, следовательно, они легко притягивают к себе электроны и трудно их теряют. В подгруппах сверху вниз ЭО элементов уменьшается. Таким образом, наименьшей относительной электроотрицательностью обладает Cs (0,7), а наибольшей – F (4,0).

*Электроотрицательностью называют свойство атома притягивать к себе электроны.* Это понятие служит также мерой относительной способности атомов в молекуле притягивать к себе электроны.

Таблица 7

## ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

H																				He	
2,1																					–
Li	Be																				Ne
1,0	1,47																				–
Na	Mg																				Ar
0,97	1,23																				–
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
0,091	1,04	1,20	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,70	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74	–				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,30	1,36	1,42	1,45	1,35	1,42	1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21	–				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
0,86	0,97	1,08	1,23	1,33	1,40	1,46	1,52	1,55	1,46	1,42	1,44	1,44	1,55	1,67	1,76	1,90	–				
Fr	Ra	Ac																			
0,86	0,97	1,00																			

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1,11	1,14	1,22	1,22	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	–

## **Изменение окислительно-восстановительных свойств элементов по периодам и группам**

Деление элементов на металлы и неметаллы условно, ибо в природе нет резких границ. С усилением у элемента металлических свойств происходит ослабление его неметаллических свойств и наоборот. Атомы металлов занимают левую половину периодической системы. К ним относятся все *s*-элементы, кроме H и He, *d*-, *f*-элементы и 10 *p*-элементов. Атомы металлов способны терять электроны и превращаться в положительно заряженные ионы, проявляя при этом восстановительные свойства. Принимая электроны, атомы элементов переходят в отрицательно заряженные ионы, проявляют при этом окислительные свойства.

К неметаллам относятся *p*-элементы, занимающие правую половину периодической системы. В периодах слева направо металлические свойства элементов ослабляются и возрастают неметаллические. В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства элементов усиливаются. Таким образом, элементы, проявляющие наибольшие металлические свойства, расположены в левом нижнем углу таблицы, а элементы, проявляющие наибольшие неметаллические свойства, – в верхнем правом углу.

Если взаимодействуют два атома, то атом, теряющий электроны, как восстановитель, окисляется, а атом, принимающий электроны, служит окислителем и восстанавливается. Окислительно-восстановительные свойства – одно из главных свойств нейтральных атомов.

В периодах слева направо восстановительная активность ослабляется, а окислительная усиливается. Это связано с тем, что в периоде число электронных слоев одно и то же, а количество внешних электронов (например, в третьем периоде) возрастает (от 1 у натрия до 8 у аргона) и одновременно увеличивается заряд ядра. Чем меньше число электронов на внешнем уровне, тем слабее они связаны с ядром, легче отрываются и тем сильнее у атомов таких элементов выражены восстановительные свойства.

В главных подгруппах всех групп восстановительная активность сверху вниз возрастает. В одной и той же группе располагаются элементы, атомы которых при одинаковом числе внешних (или валент-

ных) электронов отличаются числом электронных уровней. При большем числе электронных уровней в атоме внешние электроны дальше отстоят от ядра и их легче оторвать, восстановительная активность таких элементов возрастает.

## 18. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Учение о химической связи – центральная проблема современной химии. Без знания природы взаимодействия атомов в веществе нельзя понять причины многообразия химических соединений. Свойства молекул зависят как от их состава и строения, так и от типа связи между атомами, образующими молекулы.

Молекулой называется любое устойчивое образование (система) из двух или более атомов. Простейшая нейтральная молекула образуется из двух атомов, например из двух атомов водорода, и представляет собой молекулу водорода  $H_2$ . Молекула  $H_2$  гомонуклеарна, так как оба атомных ядра, участвующих в образовании молекулы, идентичны. Совокупность сил, удерживающих два атома водорода в молекуле  $H_2$ , составляет химическую связь. Эта связь достаточно сильна, поскольку при обычной температуре водород существует исключительно в виде молекул  $H_2$ . Какова же природа сил, обуславливающих взаимодействие атомов?

*Взаимодействие между атомами* всегда происходит через поле. Когда атомы удалены друг от друга на бесконечное расстояние, силы, действующие между ними, равны нулю. При сближении атомов каждый из них начинает испытывать нарастающее влияние гравитационного, магнитного и электрического полей других атомов. Расчеты показывают, что решающую роль в межатомном взаимодействии играют электрические силы.

Сравним, например, потенциальную энергию гравитационного и электрического взаимодействия двух ионизированных атомов водорода, сближенных до расстояния  $1 \text{ \AA}$ .

Потенциальная энергия гравитационного и электрического взаимодействия двух точечных частиц выражается (без учета знака) формулами одинакового вида:

$$U_{\text{гр}} = \gamma \frac{m_1 m_2}{r}; \quad U_{\text{эл}} = k \frac{q_1 q_2}{r^2}.$$

Если принять гравитационную постоянную  $\gamma = 6,7 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$ , массу протона  $m = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ , заряд  $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ,  $r = 10^{-10} \text{ м}$ ,

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}, \quad \epsilon_0 = 8,87 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/\text{нм}^2,$$

то получим

$$U_{\text{гр}} = 1,9 \cdot 10^{-54} \text{ Дж};$$

$$U_{\text{эл}} = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}.$$

Следовательно, гравитационные силы здесь ничтожны. С помощью расчета можно показать, что и магнитные силы тоже не очень велики. Основные силы, обуславливающие притяжение атомов, – электрические. Таким образом, *химическая связь основана на электрическом взаимодействии атомов.*

Нейтральный атом содержит в равном количестве и положительные, и отрицательные заряды. Каким же будет результат взаимодействия этих зарядов при сближении двух атомов?

При сближении атомов между ними возникают силы двух типов: во-первых, силы притяжения между ядром одного атома и электронной оболочкой другого атома; во-вторых, силы отталкивания между ядрами атомов, а также между их электронными оболочками, т. е. при сближении атомов возникают силы притяжения и отталкивания, в результате чего изменяется потенциальная энергия взаимодействия. В зависимости от расстояния между атомами потенциальная энергия взаимодействия принимает либо положительное, либо отрицательное значение.

На достаточно больших расстояниях действуют силы притяжения, возникающие вследствие электрического взаимодействия между ядром одного атома и электронной оболочкой другого атома. Потенциальная энергия системы из двух атомов понижается (кривая 3 на рис. 18). При меньших расстояниях начинают преобладать силы отталкивания между одноименными зарядами атомов: электронные оболочки и ядра атомов взаимно отталкиваются. Потенциальная энергия при этом увеличивается, так как для

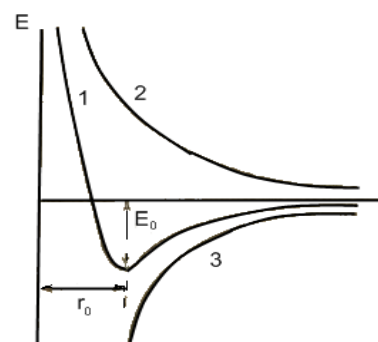


Рис. 18. Изменение потенциальной энергии в системе из двух атомов в зависимости от расстояния между их ядрами

сближения атомов теперь необходимо затратить работу (кривая 2 на рис. 18). Полная потенциальная энергия системы изменяется по результирующей кривой 1 (см. рис. 18), учитывающей силы притяжения и отталкивания. Минимум на энергетической кривой показывает выигрыш энергии  $E$  при образовании молекул из свободных атомов и отвечает наиболее устойчивому, равновесному межъядерному расстоянию  $r_0$ . Энергия минимума  $E_0$  – энергия связи, а  $r_0$  – расстояние между атомами в молекуле. Если атомы находятся друг возле друга на расстоянии  $r_0$ , силы их притяжения и отталкивания уравновешены, и система находится в состоянии устойчивого равновесия.

Кривая 1 не всегда принимает такой вид, как на рис. 18, она может немного отличаться. Результат зависит от того, как распределяется заряд, какую форму имеют электронные облака взаимодействующих атомов.

Если взаимодействующих атомов не два, а больше, то энергетические кривые как-то изменяют свои очертания, но ход их сохраняет типичные признаки: остаются нисходящие и восходящие ветви, а также точки устойчивого равновесия с минимумом потенциальной энергии. Так как при химических реакциях заряд ядра и внутренние электронные уровни атомов не изменяются, химическая связь образуется посредством так называемых валентных электронов. У  $s$ - и  $p$ -элементов валентны электроны внешнего слоя, у  $d$ -элементов – электроны  $s$ -состояния внешнего и  $d$ -состояния предвнешнего уровней.

Природа химической связи едина, имеет электрическое происхождение. Но сама химическая связь в зависимости от характера соединения атомов друг с другом, от распределения валентных электронов в веществе бывает различных типов. Наиболее важные типы связи – ковалентная (неполярная и полярная) и ионная. Разновидности этих типов – донорно-акцепторная и водородная связи.

### **Ионная связь**

Если в результате взаимодействия двух атомов валентные электроны внешнего уровня одного атома переходят полностью к другому атому и дальше, атомы взаимодействуют по принципу противоположно заряженных частиц; такой тип связи носит название *ионного*.

Ионный тип связи обусловлен электростатическим взаимодейст-



вием противоположно заряженных ионов. Следует иметь в виду, что неспаренные электроны внешнего уровня одного из взаимодействующих атомов могут полностью перейти к другому атому только тогда, когда электроотрицательность атома, притягивающего электроны, намного больше электроотрицательности атома, отдающего электроны.

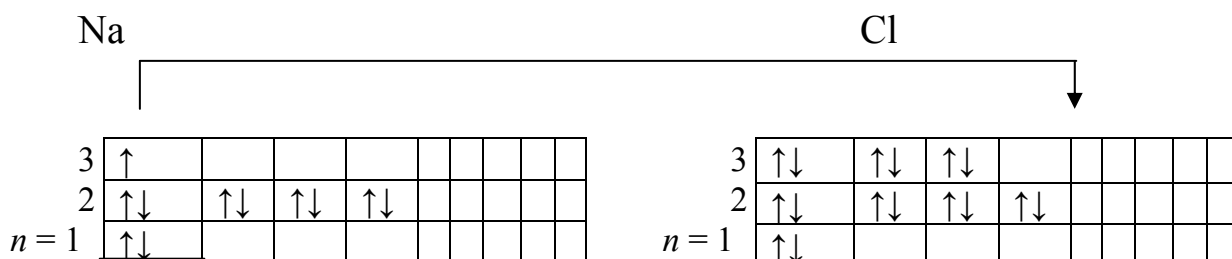
Атом, отдавший электрон, приобретает положительный заряд и превращается в положительно заряженный ион – *катион*.

Атом, присоединивший электрон, приобретает отрицательный заряд и превращается в отрицательно заряженный ион – *анион*.

Катионы легче всего образуют элементы с малыми потенциалами ионизации: щелочные и щелочноземельные. Простые анионы легче всего образуют *p*-элементы VII группы, так как обладают самым высоким сродством к электрону.

Между полученными ионами возникают силы притяжения, подчиняющиеся закону Кулона.

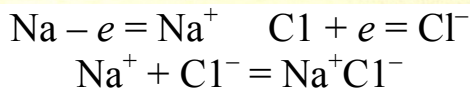
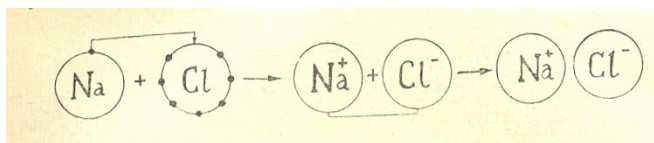
Образование ионной связи рассмотрим на примере взаимодействия натрия с хлором. У атома натрия на внешнем энергетическом уровне – один электрон, а у атома хлора – семь электронов.



Относительная электроотрицательность натрия  $\epsilon_{Na} = 0,93$ , а хлора  $\epsilon_{Cl} = 3,16$ . Так как  $\epsilon_{Cl} \gg \epsilon_{Na}$ , электрон должен перейти от натрия к хлору. У иона натрия  $Na^+$  и у иона хлора  $Cl^-$  образовались устойчивые электронные оболочки: у  $Na^+$  – оболочка инертного газа неона, а у  $Cl^-$  – оболочка инертного газа аргона.



Взаимодействие натрия с хлором можно отобразить с помощью следующей схемы:



Вследствие противоположности зарядов оба иона  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  притягиваются друг к другу. Однако, сблизившись до известного предела, они останавливаются на таком расстоянии  $r_0$ , при котором притяжение уравновешивается взаимным отталкиванием их электронных оболочек. Кривая потенциальной энергии для ионной молекулы аналогична результирующей кривой 1 (см. рис. 18). Так как при образовании ионных соединений валентные электроны одного атома переходят к другому, число отдаваемых электронов определяет положительную валентность соответствующего атома, а число присоединяемых электронов – отрицательную валентность атома.

Положительно и отрицательно заряженные ионы, образующие ионное соединение, можно представить как заряженные шарики, силовые поля которых равномерно распределяются в пространстве во всех направлениях (рис. 19).

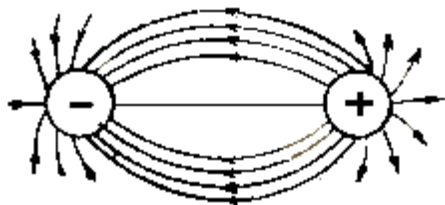


Рис. 19. Распределение электрических силовых полей двух разноименных ионов

Каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака по любому направлению. Следовательно, ионная связь характеризуется ненаправленностью.

Взаимодействие друг с другом двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации их силовых полей. У них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Это свойство характеризует ионную связь ненасыщаемостью.

В молекуле  $\text{NaCl}$  положительно заряженный ион натрия способен притягивать к себе не только свой отрицательно заряженный ион хлора, но и ион хлора других молекул  $\text{NaCl}$ . По этой причине даже в парообразном состоянии хлорида натрия наряду с одинарными молекулами  $\text{NaCl}$  присутствуют ассоциаты  $(\text{NaCl})_2$  и  $(\text{NaCl})_3$ . В твердом ве-

ществе тем более не существует отдельных молекул NaCl, потому что силы взаимодействия каждого иона Na<sup>+</sup> со всеми ионами Cl<sup>-</sup>, которые его окружают, одинаковы. Поэтому говорят, что твердое вещество состоит из ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>.

Вещества, образованные ионными молекулами, при обычных условиях – твердые кристаллические вещества с высокими температурами плавления и кипения. Например, температура плавления NaCl равна 800 °С, а температура плавления NaF – 995 °С, что свидетельствует о прочности связи в кристалле. Энергия ионной связи  $E_{\text{св}}$  велика. Кроме энергии электростатического взаимодействия  $E_{\text{э}}$ ,  $E_{\text{св}}$  включает в себя энергию сродства к электрону  $E_{\text{ср}}$  неметалла и энергию ионизации атома металла  $I$ . Расчет показывает, что энергия ионной связи молекулы NaCl равна 422,6 кДж/моль:

$$E_{\text{NaCl}} = 5,7 - 5,1 + 3,7 = 4,3 \text{ эВ} = 422,6 \text{ кДж/моль.}$$

Число, показывающее, сколько ионов противоположного знака окружает данный ион в кристалле, называется координационным числом, которое число зависит от размеров ионов и определяется соотношением радиусов ионов. Так, при соотношении радиусов ионов в пределах 0,41 – 0,73 оно равно 6; а при соотношении радиусов ионов 0,73 – 1,37 координационное число равно 8.

### Ковалентная связь

Рассмотрим образование молекулы из атомов, имеющих одинаковые электроотрицательности. Примером такой молекулы может служить H<sub>2</sub>. В этом случае оба атома в борьбе за электрон равноправны. Образование связи при сближении атомов с неспаренными электронами, спины которых антипараллельны, происходит в результате взаимодействия электронов и ядер атомов, при этом образуется пара электронов, общая для обоих соединяющихся атомов. Возникает единое электронное облако, плотность которого между ядрами особенно велика, что обеспечивает наибольшее притяжение атомных ядер друг к другу и устойчивость молекулы в целом. Связь, возникающая за счет образования одной или нескольких электронных пар, которые становятся общими для двух соединяющихся атомов, названа *ковалентной*.

Различают неполярную ковалентную связь, когда электроотрица-

тельности атомов в молекуле одинаковые ( $H_2, O_2, Cl_2, N_2$  и т.д.), и полярную ковалентную связь, когда электроотрицательности атомов в молекуле различаются ( $HCl, H_3N, H_2O$  и т. д.).

Для описания связи в настоящее время широкое распространение получили два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Эти методы позволяют достаточно полно объяснить основные характеристики ковалентной связи: насыщенность, прочность, направленность, полярность и др.

*Метод валентных связей.* В основу метода положена связь между атомами в молекуле, обусловленная образованием общих электронных пар их число общих электронных пар зависит от количества неспаренных электронов атомов, объединяющихся в молекулу. Образованием общих электронных пар, входящих в оболочки взаимодействующих атомов, достигаются устойчивые электронные группировки (оболочки), подобные группировкам в атомах инертных газов. Каждую общую электронную пару принимают за валентную связь.

Рассмотрим несколько примеров.

Молекула  $H_2$ . В атоме водорода один  $s$ -электрон. Если у двух таких атомов имеются электроны с антипараллельными спинами, то согласно принципу Паули электроны могут объединяться в общую электронную пару: получается молекула  $H_2$ . Связь между двумя атомами, образованную парой электронов, находящихся в общем пользовании, часто представляют схемой



Точками обозначают электроны внешних оболочек, символами  $H$  – ядра с электронами внутренних оболочек, черточкой – парой связующих электронов, т. е. ковалентную связь.

$s$ -электрон при своем движении вокруг ядра может находиться в любом месте пространства на некотором определенном расстоянии от ядра. Его состояние, как известно, описывают сплошным электронным облаком любой плотности. При сближении двух атомов водорода их сферические электронные облака начинают перекрывать друг друга, образуя область перекрытия (рис. 20).

Плотность электронного облака в области между ядрами увеличена. Вероятность нахождения электронов в этом месте наибольшая. Значительную часть времени электроны находятся между ядрами и

стягивают их. Увеличение плотности отрицательного заряда в области между ядрами соответствует значительному возрастанию сил притяжения между положительными зарядами по сравнению с таковыми в отдельных атомах, т. е. выделению энергии.

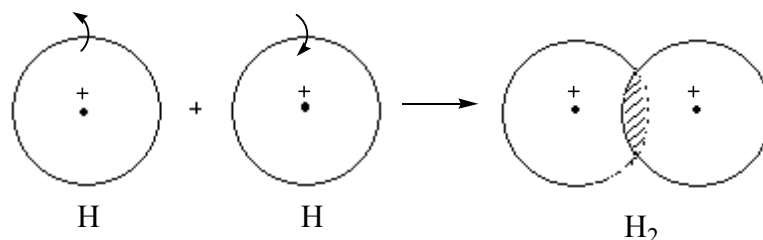
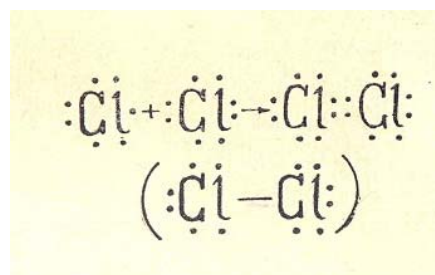
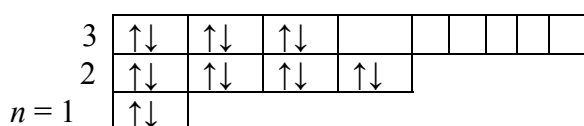


Рис. 20. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы водорода

Молекула  $\text{Cl}_2$ . Атом хлора имеет на внешнем электронном уровне один неспаренный  $p$ -электрон, который и вступает в химическую связь:



В молекуле  $\text{Cl}_2$  каждый атом хлора имеет на внешнем уровне октет – устойчивую оболочку, состоящую из восьми электронов, однако связь в  $\text{Cl}_2$  образована только за счет одной электронной пары.  $p$ -электронное облако, как известно, имеет форму восьмерки. Перекрывание  $p$ -электронных облаков представлено на рис. 21.

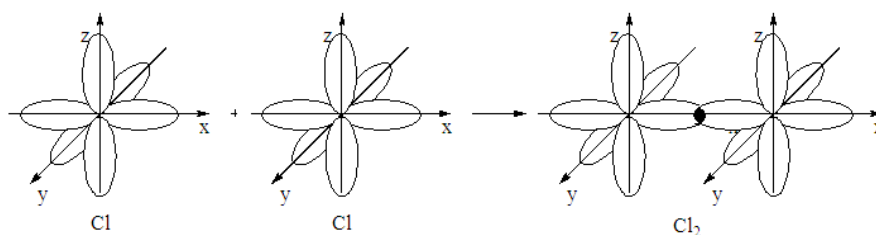
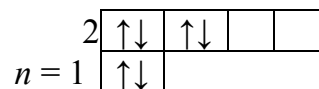


Рис. 21. Образование связи в молекуле  $\text{Cl}_2$

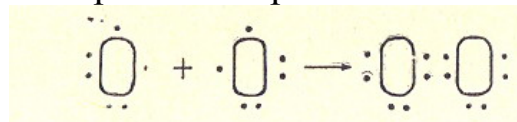
В пространстве между ядрами увеличивается плотность  $p$ -электронного облака. Перекрываются электронные облака в направлении вытянутости орбитали по оси распространения электрон-

ной плотности. Такую связь, направленную по оси, соединяющей атомы, называют  $\sigma$ -связью.

Молекула  $O_2$ . Атом кислорода на внешней оболочке имеет шесть электронов, два из которых неспарены:



Неспаренные электроны объединяются и образуют в молекуле кислорода две общие электронные пары:



Так как каждая электронная пара дает одну валентную связь, то в молекуле  $O_2$  образуются две валентные связи. В отличие от молекулы  $Cl_2$  в молекуле  $O_2$  перекрываются два  $p$ -электронных облака, например,  $p_x$  и  $p_z$  (рис. 22).

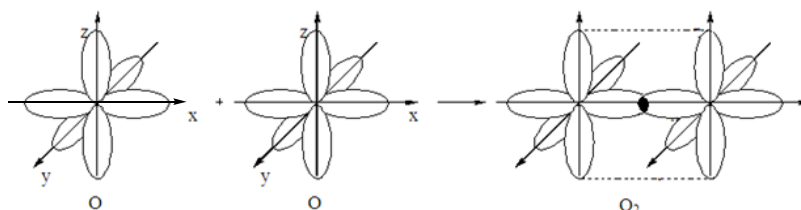


Рис. 22. Образование  $\delta$ -связи в кислороде

Облака  $p_x$  перекрываются по оси, соединяющей атомы, и образуют  $\sigma$ -связь. Облака  $p_z$  перекрываются своими боковыми частями в плоскости, перпендикулярной оси соединения атомов. Такая связь названа  $\pi$ -связью. Таким образом, молекула  $O_2$  образована за счет одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связей (рис. 23, а).

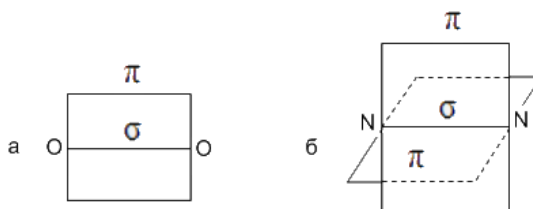
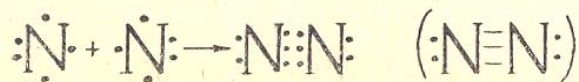


Рис. 23. Схема расположения  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи в молекуле

Молекула  $N_2$ . Атом азота имеет три неспаренных  $p$ -электрона. Всего на внешнем уровне пять электронов. До октета недостает трех электронов. В результате образования молекулы  $N_2$  вокруг каждого атома получается октет



В молекуле  $\text{N}_2$  три общие электронные пары, три валентные связи: одна  $\sigma$ -связь и две  $\pi$ -связи, образованные перекрыванием  $p_z$  и  $p_y$ -электронных облаков своими боковыми частями во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 23, б). Из рассмотренных примеров видно, что ковалентная связь обладает свойством насыщаемости. Все неспаренные электроны объединяются в общие электронные пары. Вокруг каждого атома в молекуле образуется устойчивая, восьми-электронная оболочка. В молекулах встречаются не только одинарные, но и двойные, и даже тройные валентные связи. Наряду с  $\sigma$ -связями образуются и  $\pi$ -связи.

О насыщенности ковалентной связи говорит тот факт, что химические соединения имеют строго определенный состав. Действительно, не существует молекулы  $\text{H}_3$  или  $\text{H}_4$ . Молекула  $\text{H}_3$  не может образовываться потому, что спин третьего атома водорода будет иметь такое же направление, как и спин одного из двух других атомов.

*Направленность связи. Гибридизация.* Химическая связь образуется в том направлении, в котором возможно наибольшее перекрывание электронных облаков. Поскольку электронные облака имеют различную форму, максимальное перекрывание связующих облаков может происходить лишь по соответствующим направлениям. Облака  $s$ -электронов обладают сферической симметрией, поэтому для  $s$ -электронного облака все направления равноценны. С какой бы стороны не приблизился один атом водорода к другому, они образуют связь, лишь бы их спины были антипараллельны. Для  $p$ -электронов наибольшее перекрывание облаков получается в направлении оси гантели. Так, в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  перекрывание  $p$ -облаков атома кислорода  $s$ -облаками атомов водорода происходит в направлении гантелей  $p$ -облаков.  $p$ -орбитали расположены относительно друг друга под углом  $90^\circ$ , поэтому связи должны быть направлены под таким же углом. Однако вследствие отталкивания атомов водорода угол между связями в молекуле воды достигает  $104,5^\circ$  (рис. 24).

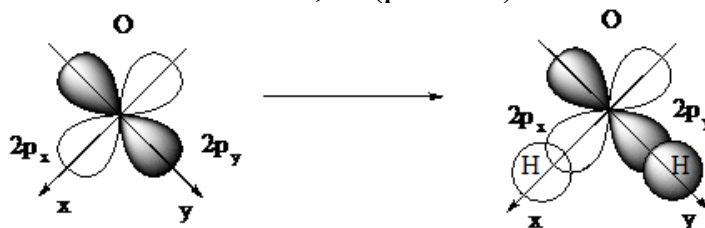


Рис. 24. Схема образования связи в молекуле воды

Очень часто атом образует связи за счет электронов различных энергетических состояний. Например, у атома бериллия в молекуле  $\text{BeCl}_2$  в образовании связей принимают участие один  $s$ -электрон и один  $p$ -электрон, у атома бора ( $2s^1 2p^2$ ) в молекуле  $\text{BCl}_3$  образуют связь один  $s$ - и два  $p$ -электрона, у атома углерода ( $2s^1 2p^3$ ) в молекуле  $\text{CH}_4$  один  $s$ - и три  $p$ -электрона. Казалось бы, в этих молекулах связи должны обладать различной прочностью. Однако опыт показывает, что связи, образованные и  $s$ - и  $p$ -электронными облаками, одинаковые по прочности. В этом случае происходит так называемая *гибридизация* – своеобразная перестройка электронных облаков: их первоначальная форма взаимно изменяется, и образуются облака (орбитали) новой, но уже одинаковой формы.

Если в преобразовании участвуют одно  $s$ - и одно  $p$ -облако (рис.25, а), имеет место  $sp$ -гибридизация (рис.25, б).

Гибридное  $sp$ -облако имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую. Следовательно, химическая связь, образованная гибридными облаками, более прочная, чем связь, образованная отдельными облаками  $s$ - и  $p$ -электронов. Гибридизация связана с

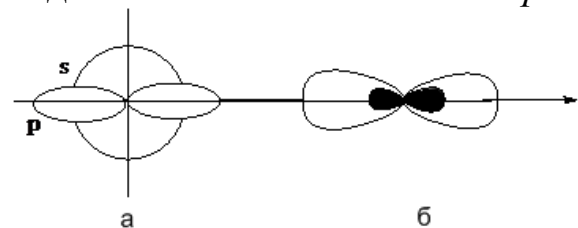
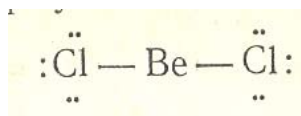


Рис. 25. Расположение электронных облаков при  $sp$ -гибридизации

энергетическим выигрышем в результате образования более прочных связей и более симметричного распределения электронной плотности в молекуле. Так, у атома Ве рекомбинацией облаков одного  $s$ - и одного  $p$ -электронов об-

разуется два гибридных облака, расположенных относительно друг друга под углом  $180^\circ$ . Поэтому связи, образованные с их участием, также расположены под углом  $180^\circ$ . Например,  $sp$ -гибридизация атома бериллия проявляется в молекуле  $\text{BeCl}_2$ , которая вследствие этого имеет линейную форму



Рассмотрим расположение связей в молекуле метана  $\text{CH}_4$ . В атоме углерода на внешнем уровне четыре электрона  $2s^2 2p^2$ ,  $s$ -электроны спарены, а  $p$ -электроны неспарены:



При возбуждении  $s$ -электроны распариваются, и возбужденный



атом углерода имеет уже четыре неспаренных электрона: один электрон на  $s$ -орбитали и три электрона на  $p$ -орбиталях. При гибридизации происходит рекомбинация четырех электронных облаков (одного  $s$ - и трех  $p$ -облаков, рис. 26, а). В этом случае имеет место  $sp^3$ -гибридизация (рис. 26, б). В результате гибридизации четыре гибридных облака симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра.

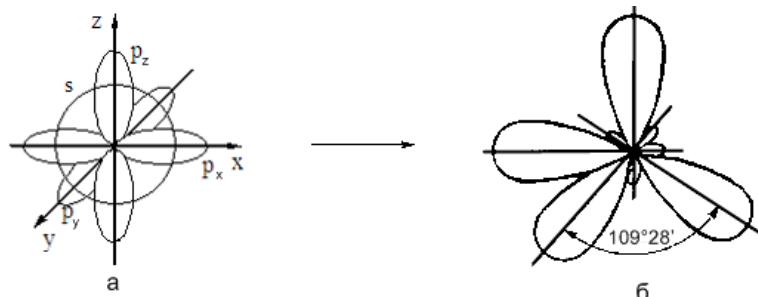


Рис. 26. Расположение электронных облаков при  $sp^3$ -гибридизации

Молекула  $\text{CH}_4$  имеет тетраэдрическую форму, а связи расположены относительно друг друга под углом  $109^\circ 28'$ . Нетрудно заметить, что направленность химической связи и пространственные конфигурации молекул зависят от структуры внешних электронных облаков, принимающих участие в образовании связей, и от типа гибридизации. Зависимость пространственной конфигурации молекул от типа гибридизации показана в табл. 8.

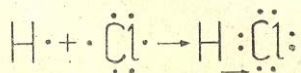
Таблица 7

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛ ОТ ТИПА ГИБРИДИЗАЦИИ

Тип гибридизации	Конфигурация молекул	Примеры молекул или их комплексов
$sp$	Линейная	$\text{BeCl}_2$ , $\text{ZnCl}_2$ , $\text{CO}_2$
$p^2$	Угловая	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{H}_2\text{Se}$
$sp^2$	Треугольная	$\text{BCl}_3$ , $\text{BF}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$
$p^3$	Пирамидальная	$\text{H}_3\text{Sb}$
$sp^3$	Тетраэдрическая	$\text{CH}_4$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{BH}_4^-$
$sp^2d$	Квадратная	$\text{PtCl}_4^{2-}$
$sp^3d$	Бипирамидальная	$\text{PtCl}_5$
$sp^3d^2$	Октаэдрическая	$\text{SF}_6$ , $\text{PF}_6^-$

## Полярная ковалентная связь

При соединении атомов разных элементов, имеющих различные значения электроотрицательности, возникает полярная ковалентная связь. В этом случае общая электронная пара смещена в сторону ядра атома с большей электроотрицательностью. Например, в молекуле HCl общая электронная пара смещена к ядру атома хлора:



Максимальная плотность электронного облака расположена не в центре между двумя ядрами, а ближе к атому с большей электроотрицательностью. В зависимости от различия в величине ЭО атомов различна и полярность связи. Смещение электронного облака тем больше, чем больше различие в значениях электроотрицательности. Полностью электроны от одного атома к другому в результате образования полярной ковалентной связи не переходят. В противном случае имела бы место ионная связь. В молекулах с полярной ковалентной связью центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают, в молекуле образуются два полюса: положительный и отрицательный. Молекулы такого типа называются дипольными, или просто диполями.

*Диполем называется система, состоящая из двух равных по величине, но противоположных по знаку электрических зарядов, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. Расстояние между центрами зарядов называется длиной диполя (рис. 27).*

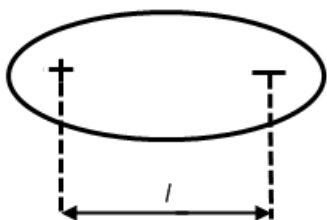


Рис. 27. Схема диполя

Степень полярности дипольных молекул характеризуют дипольным моментом. Дипольный момент равен произведению длины диполя  $l$  на величину заряда  $q$ :

$$\mu = lq \quad (43)$$

Пусть размер молекулы около  $10^{-8}$  см. Заряд электрона составляет  $4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед. Дипольный момент  $\mu = lq = 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}$  эл. ст. ед. · см =  $4,8 \cdot 10^{-18}$  эл. ст. ед. · см.

Величина  $10^{-18}$  эл. ст. ед. · см принята за единицу дипольных моментов и названа дебаем. Дебай обозначают буквой  $D$ .

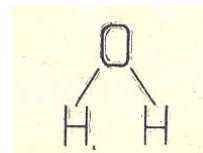
$$1 D = 10^{-18} \text{ эл. ст. ед. · см.}$$

Значения дипольных моментов некоторых полярных молекул в дебаях:

$$\begin{aligned} \text{HI} - 0,38, \quad \text{HCl} - 1,03, \quad \text{NH}_3 - 1,57, \\ \text{H}_2\text{O} - 1,84, \quad \text{HCN} - 2,93. \end{aligned}$$

Чем больше дипольный момент, тем сильнее выражена полярность молекулы. Дипольный момент имеет направление, поэтому для сложных молекул дипольный момент складывается как векторная сумма отдельных связей. Так, в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  связи находятся под углом:

Полярность каждой связи  $\text{O} - \text{H}$  составляет  $1,51 D$ . Дипольный момент молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\mu = 1,84 D$  (векторная сумма двух связей  $\text{OH}$ ).



Возможны такие случаи, когда отдельные связи в молекуле полярные, а дипольный момент молекулы равен нулю, например, в  $\text{CO}_2$ . Молекула  $\text{CO}_2$  линейна  $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ . Каждая связь  $\text{C} = \text{O}$  полярна ( $2,7 D$ ), но дипольные моменты связей направлены в противоположные стороны ( $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ ) и суммарный дипольный момент равен нулю.

Постоянные дипольные моменты молекул имеют значения от нуля до  $10 D$ . У неполярных молекул нет постоянного дипольного момента ( $\mu = 0$ , так как  $1 = 0$ ), у полярных  $\mu > 0$  и достигает  $3,5 - 4D$ . Дипольный момент ионных молекул достигает  $10 D$ .

*Метод молекулярных орбиталей.* Согласно методу молекулярных орбиталей молекула рассматривается как единое целое, в котором все электроны общие для всей молекулы. Подобно тому, как каждому электрону в атоме соответствует атомная орбиталь (АО), в молекуле электрону соответствует молекулярная орбиталь (МО). По аналогии с атомными  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталями молекулярные обозначаются  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -,  $\phi$ -орбиталями.

Рассмотрение химических связей по методу МО заключается в распределении электронов в молекуле по ее орбиталям. Молекулярные орбитали, как и атомные, заполняются в порядке увеличения их энергии в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда. В отличие от атомных молекулярные орбитали многоцентровые, поэтому по форме они сложнее атомных. В наиболее простом приближении молекулярные орбитали представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей; из  $N$  атомных орбиталей образуется  $N$  молекулярных. Для того чтобы атомные орбитали могли взаимодействовать между собой и образовывать молекулярные орбитали, необходимо, чтобы они были близки по энергии, имели одинаковую симметрию относительно линий связи в молекуле и перекрывались.

Формы молекулярных орбиталей можно ориентировочно охарактеризовать исходя из форм атомных. Рассмотрим несколько примеров.

При сближении двух атомов водорода, имеющих  $1s$ -атомные орбитали, образуются  $\sigma$ -молекулярные орбитали. При этом возможны два случая: образование МО орбитали от сложения атомных орбиталей двух взаимодействующих атомов или от вычитания атомных орбиталей. Молекулярной орбитали, возникающей от сложения перекрывающихся частей атомной орбитали, соответствует повышенная концентрация электронной плотности между ядрами и более низкая энергия, чем у исходных атомных орбиталей. Такую молекулярную

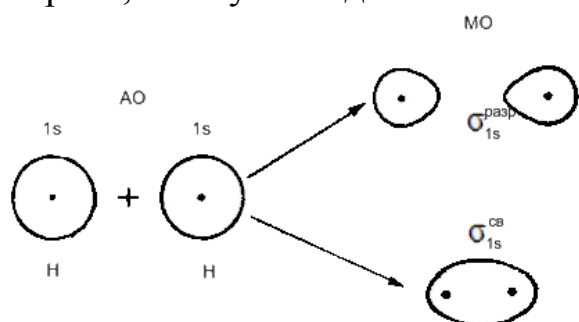


Рис. 28. Схема уровней атомных и молекулярных орбиталей водорода

орбиталь называют связывающей (например,  $\sigma^{CB}$ ). МО, возникающей от вычитания перекрывающихся частей атомных орбиталей, электронная плотность концентрируется зарядами (а между ними равна нулю), и энергия такой МО более высокая, чем у исходных АО. Такую МО называют разрыхляющей ( $\sigma^{разр}$ ). Процесс образования молекулы  $H_2$  из двух атомов водорода показан на рис. 28.

Естественно, что в молекуле  $H_2$  оба электрона занимают молекулярную орбиталь с более низкой энергией, т. е.  $\sigma_{1s}^{CB}$  (рис. 29). Реакция

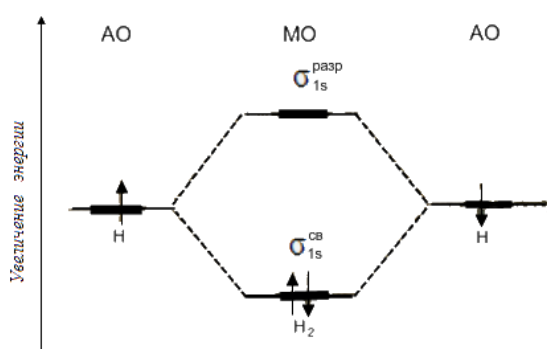


Рис. 29. Схема образования связывающих и разрыхляющих  $\sigma_x$ -МО

образования молекулы  $H_2$  из атомов в системе обозначения метода МО может быть записана в виде уравнения  $2H[1s^1] = H_2[(\sigma_{1s}^{CB})^2]$

Разница в энергии АО и связывающей МО дает энергию связи и зависит от степени перекрывания атомных орбиталей в молекуле. Энергия связи в молекуле зависит также от характера распределения электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Разница в числе электронных пар на связывающих и разрыхляющих орбиталях дает кратность связи. Кратность связи в молекуле  $H_2$  равна

1, так как на связывающей  $\sigma_{1s}^{CB}$  – орбитали находится пара электронов, а на разрыхляющей  $\sigma_{1s}^{CB}$  – нет электронов, разница равна единице.

Рассмотрим, возможно ли образование молекулы  $He_2$ . Каждый атом гелия имеет по два электрона на  $1s$ -орбиталях. В молекуле  $He_2$  электроны заселяют и связывающую, и разрыхляющую орбитали (рис. 30). Число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях оказывается одинаковым, следовательно кратность связи равна нулю.

Выигрыша энергии нет. Молекула  $He_2$  нестабильна, поэтому не существует.

Двухатомные молекулы элементов 2-го периода. У элементов 2-го периода, кроме  $1s$ -орбиталей, в образовании МО принимают участие  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали.

Комбинация  $2s$ -атомных орбиталей дает  $\sigma_{2s}^{CB}$ -и  $\sigma_{2s}^{разр}$ -орбитали.

При взаимодействии  $2p$ -атомных орбиталей возникают два типа молекулярных орбиталей:  $\sigma_{2p}^{CB}$ -,  $\sigma_{2p}^{разр}$ -орбитали (рис. 31) и  $\pi_{2p}^{CB}$ -,  $\pi_{2p}^{разр}$ -молекулярные орбитали (рис. 32).

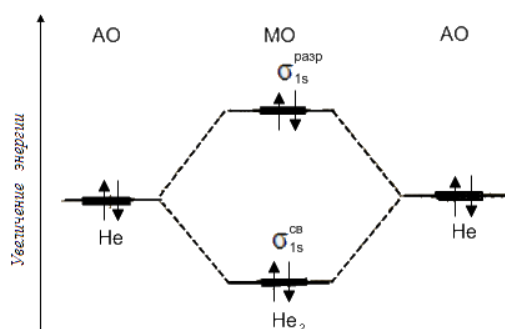


Рис. 30. Схема распределения электронов по орбиталям в гипотетической молекуле  $He_2$

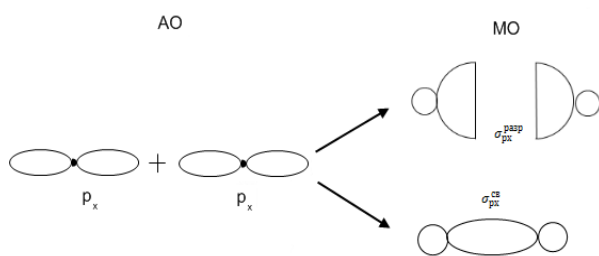


Рис. 31. Схема образования связывающей и разрыхляющей  $\sigma_{px}$ -МО

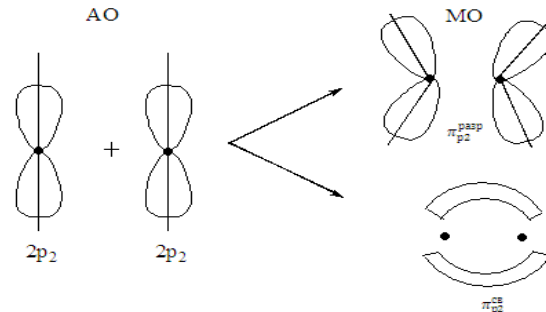


Рис. 32. Схема образования связывающей и разрыхляющей  $\pi_{px}$ -МО

$\sigma_{2p}$ -орбитали образуются при комбинации двух  $2p_x$ -атомных орби-

талей, вытянутых вдоль оси, соединяющей центры объединяющихся атомов.  $2p_y$ -,  $2p_z$ -атомные орбитали расположены перпендикулярно оси, соединяющей атомные ядра.

Молекулярные  $\pi^{cb}$ -орбитали, образованные этими атомными орбиталями, имеют бананообразную форму облака, расположенного по обе стороны вдоль оси, соединяющей ядра атомов.

Так, в результате комбинации  $2p_z$ -орбиталей двух атомов образуются  $\pi^{cb}_{2pz}$ - и  $\pi^{разр}_{2p_z}$ - молекулярные орбитали (см. рис. 32).

Подобную форму имеют  $\pi^{cb}_{2p_y}$ -,  $\pi^{разр}_{2p_y}$ -молекулярные орбитали, только последние расположены в перпендикулярной плоскости.

В соответствии со спектроскопическими данными молекулярные орбитали двухатомных молекул по уровню энергии располагаются в следующем порядке:

$$\begin{aligned} \sigma_{1s}^{cb} < \sigma_{1s}^{разр} < \sigma_{1s}^{cb} < \sigma_{2s}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{cb} < \pi_{2p_y}^{cb} = \pi_{2p_z}^{cb} < \pi_{2p_y}^{cb} = \\ = \pi_{2p_z}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{разр} \end{aligned}$$

При энергетической близости  $2s$ - и  $2p$ -атомных орбиталей электроны на  $\sigma_{2s}$ - и  $\sigma_{2p}$ -орбиталях взаимно отталкиваются и поэтому  $\pi_{2p_z}^{cb}$ - и  $\pi_{2p_y}^{cb}$ -молекулярные орбитали оказываются энергетически более выгодными, чем  $\sigma_{2p_x}^{разр}$ - орбиталь. Порядок заполнения молекулярных орбиталей несколько изменяется и имеет такую последовательность:

$$\begin{aligned} \sigma_{1s}^{cb} < \sigma_{1s}^{разр} < \sigma_{2s}^{cb} < \sigma_{2s}^{разр} < \pi_{2p_y}^{cb} = \pi_{2p_z}^{cb} < \sigma_{2p_x}^{cb} < \pi_{2p_y}^{разр} = \\ = \pi_{2p_z}^{разр} < \sigma_{2p_x}^{разр} \end{aligned}$$

Иногда в электронных формулах и схемах ограничиваются учетом электронов только валентного слоя. Тогда электронная формула молекулы  $N_2$

$$N_2[KK(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\pi_p^{cb})^4(\sigma_p^{cb})^2],$$

где  $K$  – оболочка атома гелия.

На энергетической схеме (рис. 33) показан порядок расположения орбиталей:

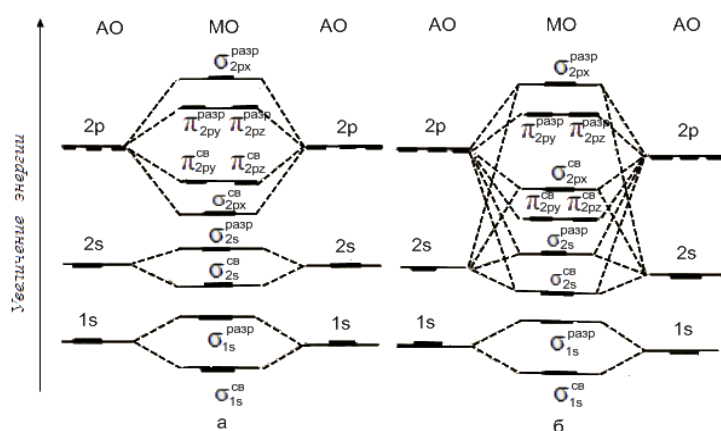


Рис. 33. Схема расположения молекулярных орбиталей в двухатомных молекулах 2-го периода: а – при незначительном энергетическом различии 2s- и 2p-орбиталей (молекулы O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>); б – при значительном энергетическом различии 2s- и 2p-орбиталей (молекулы B<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)

Распределение электронов по молекулярным орбиталям в молекулах Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub> представлено в табл. 9.

Таблица 9  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ОРБИТАЛЯМ

Молекулярные орбитали	молекулы							
	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2px}^{\text{разр}}$				—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2py}^{\text{разр}}$ $\pi_{2pz}^{\text{разр}}$	— —	— —	— —	— —	— —	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_{2px}^{\text{св}}$ $\pi_{2py}^{\text{св}}$	—	— —	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\sigma_{2px}^{\text{св}}$	—		—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^{\text{разр}}$	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{1s}^{\text{разр}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{1s}^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кратность связи	1	0	1	2	3	2	1	0
Энергия диссоциации, кДж/моль	104	—	88,4	627	940	494	159	—

Электронная формула молекулы N<sub>2</sub> имеет вид:

$$2N = N_2[(\sigma_{1s}^{\text{св}})^2(\sigma_{1s}^{\text{разр}})^2(\sigma_{2s}^{\text{св}})^2(\sigma_{2s}^{\text{разр}})^2(\pi_{2p_z}^{\text{св}})^4(\sigma_{2p_x}^{\text{св}})^2]$$



Электронная формула молекулы F<sub>2</sub> следующая:

$$2F = F_2[(\sigma_{1s}^{cb})^2(\sigma_{1s}^{разр})^2(\sigma_{2s}^{cb})^2(\sigma_{2s}^{разр})^2(\pi_{2p_z}^{cb})^2(\pi_{2p_{y,z}}^{cb})^4(\pi_{2p_{x,z}}^{разр})^4]$$

или

$$F_2[KK(\sigma_s^{cb})^2(\sigma_s^{разр})^2(\sigma_p^{cb})^2(\pi_p^{cb})^4(\pi_p^{разр})^4],$$

Кратность связи в молекуле N<sub>2</sub> равна трем, а в молекуле F<sub>2</sub> – только единице, поэтому молекула N<sub>2</sub> намного прочнее молекулы F<sub>2</sub>. В молекуле Ne<sub>2</sub> число электронных пар на связывающих и на разрыхляющих орбиталях одинаково. Кратность связи равна нулю. Молекула Ne<sub>2</sub> не образуется.

Как видно из табл. 9, в молекуле кислорода два неспаренных электрона. Это обстоятельство обуславливает парамагнитные свойства молекулы O<sub>2</sub>.

Распределение электронов по молекулярным орбиталям в двухатомных молекулах, образованных разными элементами второго периода, рассмотрим на примере молекулы CO (рис. 34).

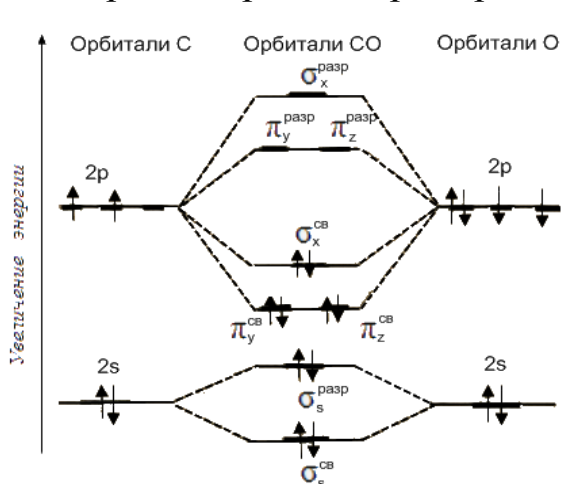
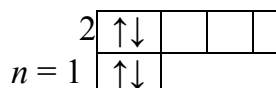
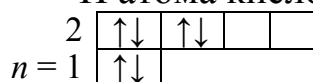


Рис. 34. Схема распределения электронов по МО в молекуле CO

Электронная структура атома углерода



И атома кислорода:



Электронная формула молекулы CO запишется так:

$$CO[(\sigma_{1s}^{cb})^2(\sigma_{1s}^{разр})^2(\sigma_{2s}^{cb})^2(\sigma_{2s}^{разр})^2(\pi_{2p_{y,z}}^{cb})^4(\sigma_{2p_x}^{cb})^2]$$

Кратность связи в молекуле CO равна 3. Молекула очень прочная. Энергия диссоциации молекулы CO равна 1069 кДж/моль.

**Многоатомные молекулы.** В качестве примеров распределения электронов по молекулярным орбиталям в многоатомных молекулах рассмотрим энергетические диаграммы молекул CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O.



В образовании химической связи молекулы  $\text{CH}_4$  принимают участие  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали атома углерода и  $1s$ -орбитали четырех атомов водорода (рис. 35).

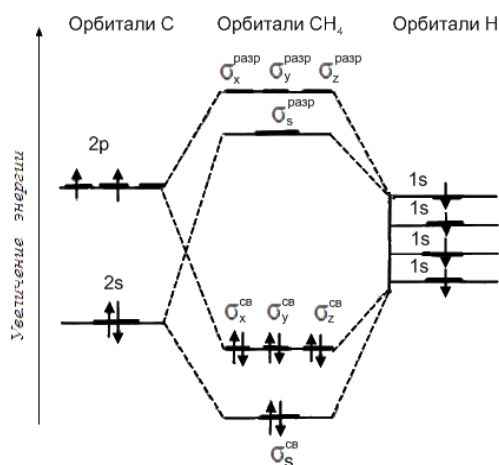
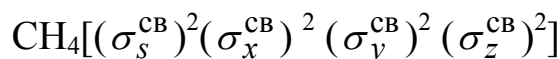


Рис. 35. Энергетические уровни тетраэдрической молекулы  $\text{CH}_4$

Электронная формула молекулы  $\text{CH}_4$  следующая:



Все четыре связи  $\text{C} - \text{H}$  в молекуле  $\text{CH}_4$  –  $\sigma$ -связи.

В молекуле  $\text{NH}_3$  атом азота находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Из четырех  $sp^3$ -гибридных орбиталей азота три идут на образование трех  $\sigma$ -связей  $\text{N} - \text{H}$ , а четвертую  $sp^3$ -орбиталь занимает неподеленная электронная пара (рис. 36).

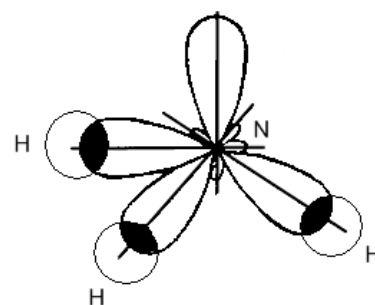
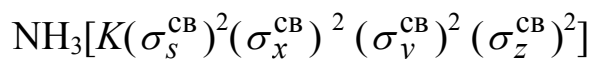


Рис. 36. Расположение электронных облаков в молекуле  $\text{NH}_3$

В терминах метода молекулярных орбиталей это соответствует заполнению трех связывающих и одной несвязывающей  $\sigma$ -молекулярных орбиталей. Электронная формула молекулы  $\text{NH}_3$



соответствует энергетической диаграмме, представленной на рис. 37.

В молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 38) в результате перекрывания атомных орбиталей образуются две связывающие ( $\sigma_s^{\text{cb}}$  и  $\sigma_x^{\text{cb}}$ ), две несвязывающие ( $\sigma_z$  и  $\pi_y$ ) и две разрыхляющие ( $\sigma_x^{\text{разр}}$ ,  $\sigma_z^{\text{разр}}$ )

молекулярные орбитали. Электронная формула молекулы  $H_2O$  следующая:

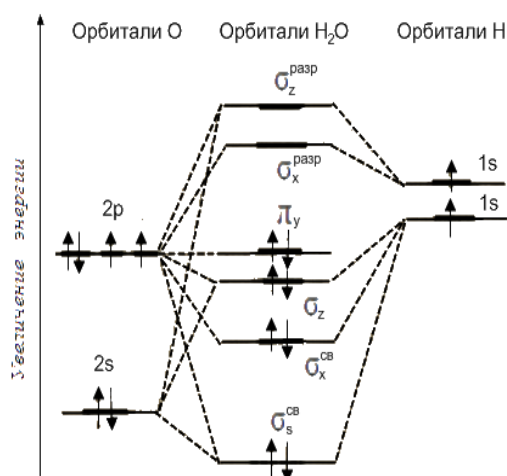
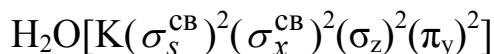


Рис. 38. Энергетические уровни молекулы  $H_2O$

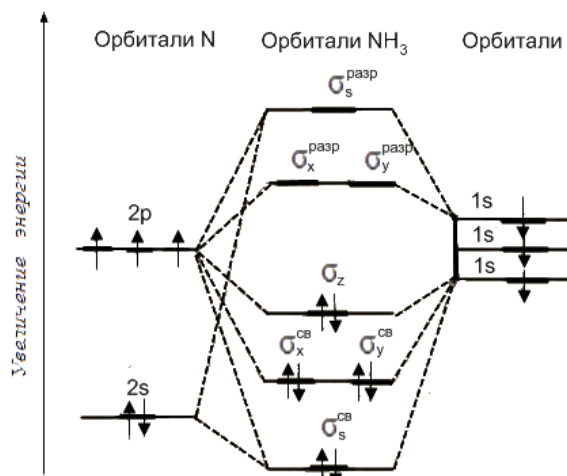


Рис. 37. Энергетические уровни пирамидальной молекулы  $NH_3$

### Донорно-акцепторная (координационная) связь

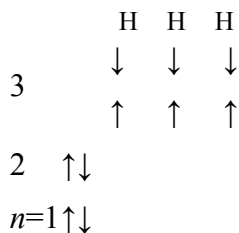
Рассмотрим классический пример – образование хлористого аммония из аммиака и хлористого водорода:



Обе молекулы  $NH_3$ ,  $HCl$  нейтральны и не имеют неспаренных электронов. Однако молекулы  $NH_3$ ,  $HCl$  взаимодействуют друг с другом и образуют более сложное соединение – хлористый аммоний.

Прежде чем приступить к характеристике нового типа связи, обуславливающей взаимодействие аммиака с хлористым водородом, необходимо более подробно рассмотреть структуру молекул  $NH_3$ ,  $HCl$ .

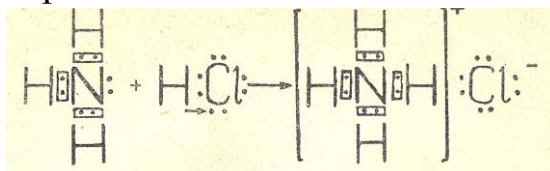
Химическая связь в молекуле  $NH_3$  ковалентного типа. Она образована за счет взаимодействия неспаренных  $2p$ -электронов атома азота с электронами атомов водорода.



У атома азота в молекуле аммиака четыре электронные пары. Три

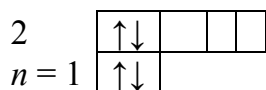
из них дают ковалентную связь с тремя атомами водорода, а четвертая пара «свободна» (принадлежит только атому азота).

Молекула хлористого водорода полярна, а связь в молекуле HCl ковалентно-полярная. Общая электронная пара сильно смещена к более электроотрицательному атому хлора, у водорода имеется почти свободная орбиталь. Наличие у атома азота «свободной» электронной пары, а у атома водорода «свободной» орбитали приводит к образованию более сложного соединения из-за совместного использования «свободной» пары и «свободной» орбитали. Атом азота молекулы аммиака предоставляет свою свободную пару в совместное пользование, а атом водорода молекулы HCl принимает эту пару на свою «свободную» орбиталь, при этом образуется так называемая донорно-акцепторная связь, и молекулы NH<sub>3</sub> и HCl объединяются в более сложную молекулу хлористого аммония

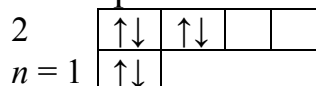


Атом или ион, который отдает свою электронную пару для образования связи, называется *донором* (например, азот в молекуле аммиака). Атом или ион, который использует эту пару электронов для заполнения свободной ячейки, называется *акцептором* (водород в молекуле HCl).

Связь, образованная за счет неподеленной пары электронов одного атома и свободной орбитали другого атома, называется *донорно-акцепторной*. Этот вид связи был открыт в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером и первоначально имел название координативной связи. Донорно-акцепторная связь – частный случай ковалентной связи, однако она, образуется без возникновения новых электронных пар, а за счет пары электронов, принадлежащих только одному из соединяющихся атомов. Донорно-акцепторная связь принимает участие в образовании молекул обычных и комплексных соединений. Предполагают донорно-акцепторный характер связи в молекуле CO. Не возбужденный атом углерода имеет два неспаренных *p*-электрона и одну незаконченную *p*-квантовую ячейку C



В атоме кислорода на  $p$ -подуровне имеется два неспаренных электрона и одна электронная пара:

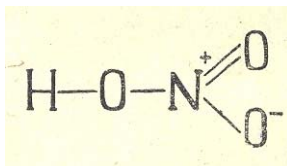


Неспаренные электроны атомов углерода и кислорода взаимодействуют между собой, образуя две общие электронные пары, т. е. две ковалентные связи. Наряду с этим имеющиеся в атоме кислорода два спаренных  $p$ -электрона взаимодействуют со свободной  $p$ -ячейкой атома углерода и образуют третью химическую связь, но уже связь донорно-акцепторного характера. Таким образом, в молекуле CO связь тройная: две ковалентные и одна донорно-акцепторная.

В химических формулах молекул донорно-акцепторная связь обозначается знаками «плюс» и «минус» у соответствующих атомов, которые показывают, что электронная пара сдвигается к одному из атомов (например,  $C^- \equiv O^+$ ).

Иногда донорно-акцепторную связь обозначают стрелкой, которая также показывает сдвиг электронной пары ( $C \overset{\leftarrow}{=} O$ ). Неподделенная электронная пара атома кислорода смещена к атому углерода: это указывают направление стрелки в молекуле окиси углерода и знак «минус» возле атома углерода.

Рассмотрим молекулу азотной кислоты. Формулу  $HNO_3$  можно записать следующим образом:



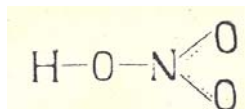
Азот в  $HNO_3$  четырехвалентен. На втором энергетическом уровне атома азота, как было показано выше, три неспаренных  $p$ -электрона и одна пара  $2s$ -электронов. Свободных орбит (например,  $d$ -орбиталей) у атома азота нет, поэтому нет возможности распаривания  $s$ -электронов в пределах своего атома.

Распаривание возможно только за счет отдачи одного электрона другому атому. Так, в результате перехода одного электрона атома азота к атому кислорода в атоме азота появляется четыре неспаренных электрона, которые могут образовывать только четыре химические связи. Следовательно, азот четырехвалентный, а невозможность проявлять ковалентность, равную номеру группы, связана с отсутствием у азота свободных орбиталей.

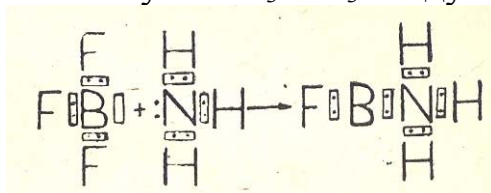
В молекуле азотной кислоты атомы кислорода, непосредственно

связанные с азотом, идентичны, у них возможность перехода электронов от атома азота одинакова. Поэтому четвертая связь разделяется поровну между двумя атомами кислорода. Формулу азотной

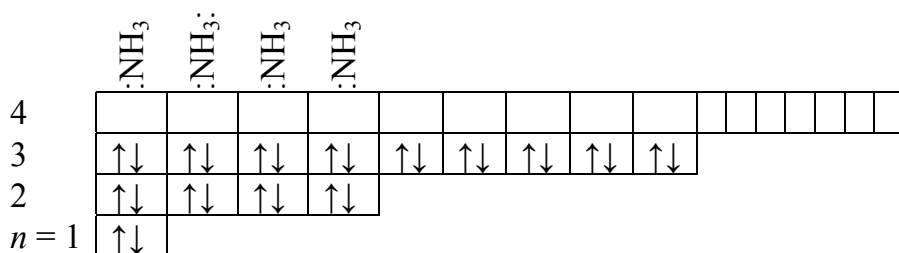
кислоты изображают так:



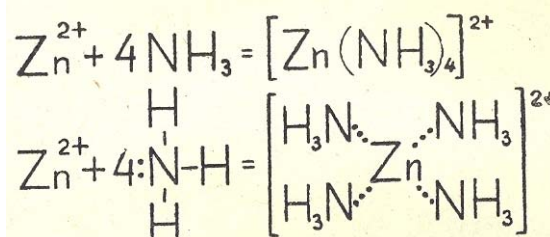
Благодаря образованию донорно-акцепторной связи взаимодействует  $\text{BF}_3$  с  $\text{NH}_3$ . У бора есть свободная  $2p$ -ячейка, а у азота – неподеленная пара  $2s$ -электронов. Бор является акцептором, а азот – донором. Схема образования молекулы  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  следующая:



Донорно-акцепторная связь очень часто встречается в комплексных соединениях. Например, ион цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , имеющий свободные одну  $4s$ - и три  $4p$ -орбитали, может быть акцептором электронных пар четырех молекул аммиака:



Образуется комплексный ион:



В комплексном ионе  $\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \cdots \text{NH}_3 \\ \text{H}_3\text{N} \cdots \text{Zn} \cdots \text{NH}_3 \\ \text{H}_3\text{N} \cdots \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$  пунктирными линиями изо

бражена донорно-акцепторная связь.

Так же образуются и многие другие комплексные ионы.

## Водородная связь

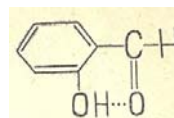
В тех случаях, когда водород соединен с более электроотрицательным элементом, электрон атома водорода смещается к более электроотрицательному элементу. Водород превращается в особого рода положительно заряженную частицу с уникальными свойствами. Эта частица не имеет электронов и поэтому в отличие от остальных катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение; кроме того, атом водорода, лишенный электрона (протон), имеет ничтожно малые размеры и может глубоко внедряться в электронную оболочку отрицательно поляризованного атома. Все это приводит к тому, что атом водорода способен образовывать дополнительную связь, которая получила название водородной. Например, водородная связь возникает между молекулами фтористого водорода. Здесь водороду общая электронная пара сильно смещена к атому фтора  $\text{H} \rightarrow \text{F}$ , водород почти полностью лишен электронной плотности и притягивается к атому фтора другой молекулы фтористого водорода, образуя с ним водородную связь  $\text{H} - \text{F} \dots \text{H} - \text{F}$ . Эту связь принято обозначать точками. Водородная связь по прочности несколько превосходит ван-дер-Ваальсово взаимодействие ( $\approx 4$  кДж/моль), и ее энергия составляет 12,0 – 35 кДж/моль. Она примерно в 15 – 20 раз слабее ковалентной связи.

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Поэтому она наиболее характерна прежде всего для соединений фтора и кислорода, в меньшей степени для соединений азота, хлора, серы.

Энергия водородной связи зависит как от вида и состояния атома-партнера, так и от того, с какими атомами последний соседствует. Так, энергия водородной связи  $\text{H} \dots \text{F}$  равна  $\sim 36$  кДж/моль; связи  $\text{H} \dots \text{O}$  – около 21 кДж/моль, а связи  $\text{H} \dots \text{N}$   $\sim 8$  кДж/моль.

Благодаря водородной связи молекулы ряда веществ образуют ассоциаты объединяются в димеры и полимеры. Полимеры могут иметь линейное, разветвленное или кольчатое строение.

Встречается межмолекулярная



( $\text{H}-\text{F} \dots \text{H}-\text{F}$ ;  $\text{H}-\text{F} \dots \text{H}_2\text{O}$ ) и внутримолекулярная водородная связь.

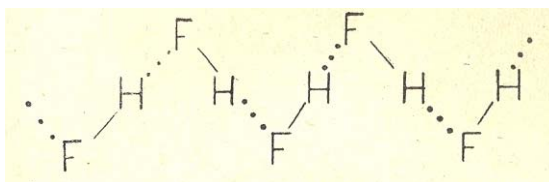
Межмолекулярная водородная связь может образовываться между молекулами одного и того же вещества ( $\text{H}-\text{F} \dots \text{H}-\text{F}$ ;  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$ ) и между молекулами различных веществ ( $\text{H}_3\text{N} \dots \text{H}_2\text{O}$ ;



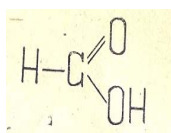
HF...H<sub>2</sub>O). Водородная связь между молекулами аммиака и воды приводит к образованию гидрата аммиака H<sub>3</sub>N·H<sub>2</sub>O. В случае молекул аммиака и хлористого водорода межмолекулярное взаимодействие сопровождается ионизацией HCl и переходом водородной связи в донорно-акцепторную:



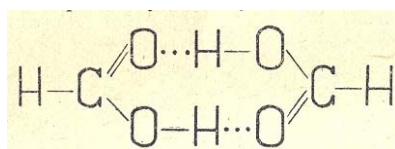
Ассоциация молекул, обусловленная образованием водородной связи, происходит в газообразном состоянии веществ, жидкостях и твердой фазе. Так, в парах фтористого водорода существуют молекулы (HF)<sub>n</sub>, где n = 4, 5 и даже 6. Этот полимер имеет следующую структуру:



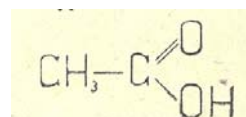
Муравьиная кислота  
 ет в виде димера



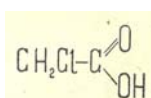
в газообразной фазе существу-



В жидкой фазе муравьиная кислота, уксусная

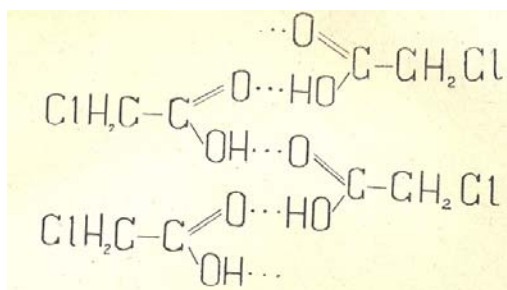


монохлоруксусная



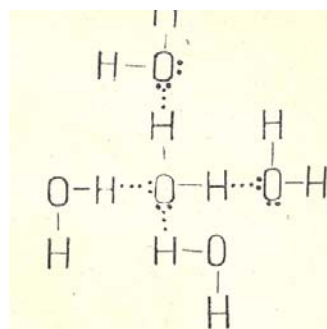
образуют ассоциаты двух типов:

цепи и циклические. В твердом состоянии все эти кислоты образуют цепные молекулы



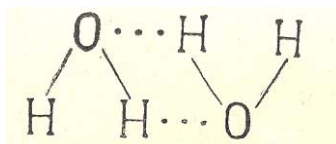
Способность молекулы к ассоциации отличает воду, аммиак, спирты и многие другие жидкости от неассоциированных жидкостей

(например, углеводов). Ассоциация приводит к повышению температуры плавления, температуры кипения, теплоты парообразования, изменению растворяющей способности и т. д. Если бы вода не образовывала ассоциатов, то имела бы температуру замерзания – 100° С, а температуру кипения – 80° С. Водородные связи в структуре воды и льда играют важную роль. В кристалле льда  $(\text{H}_2\text{O})_n$  каждая молекула воды тетраэдрически соединена водородными связями с четырьмя ближайшими к ней молекулами. Такую структуру в плоскостном изображении можно представить схемой



Это создает ажурную структуру, далекую от плотной упаковки. Поэтому лед имеет небольшую плотность и значительную рыхлость.

При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 10 %). Это несколько сближает молекулы, поэтому вода плотнее льда. Нагревание воды, с одной стороны, приводит к ее расширению, т. е. к увеличению объема; с другой стороны, вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшает объем. В результате плотность воды проходит через максимум при температуре 4 °С. Считают, что при 4 °С вода содержит ассоциаты из двух молекул  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , связанные двумя водородными связями:



которые и обуславливают наибольшую плотность воды (равную 1) при 4 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к расширению воды и разрыву водородных связей. Молекулы водяного пара почти не ассоциированы.

Водородная связь играет большую роль и в процессах растворения. Растворимость веществ во многом зависит от их способности об-



разовывать водородные связи с растворителем.

Они проявляются почти повсеместно: в неорганических веществах, органических кристаллах, белках, полимерах, живых организмах. Предполагают, что и действие памяти связано с хранением информации в конфигурациях с Н-связями. Поэтому в настоящее время водородная связь стала объектом всестороннего исследования.

### Металлическая связь

Металлическая связь по своей модели существенно отличается от ионной и ковалентной: она характеризуется взаимодействием положительных ионов кристаллической решетки металла и свободных электронов, не связанных с определенными ионами, свободно перемещающихся в пределах кристаллической решетки. Положительно заряженные ионы металлов располагаются в узлах кристаллической решетки, а между ними находятся как бы «коридоры», заполненные свободными электронами, перемещающимися по всему объему металла (рис. 39).

Металлическая связь возможна и в жидком, и в твердом состояниях веществ. Экспериментальные изучения металлических решеток показывают, что металлы имеют простую, но плотную структуру, каждая частица окружена шестью или восемью другими. Так, в натрии единственный валентный электрон должен принимать участие в восьми связях, т. е. электрон не локализован. Каждый электрон перемещается в кристалле, и каждая частица окружена электронами, которые не принадлежат исключительно и постоянно ей.

Металлическую решетку натрия можно представить в виде решетки из ионов  $\text{Na}^+$ , которая погружена в облако свободных электронов. Связь обеспечивается электростатическим притяжением между положительными ионами и электронным облаком. Такая модель позволяет объяснить некоторые свойства металла. Металлическая связь слабее ковалентной связи; металлическую решетку можно деформировать (тягучесть, ковкость металлов), но вырвать атом из такой решетки

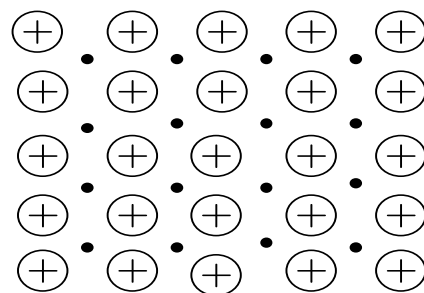


Рис. 39. Схема металлической решетки

трудно – об этом свидетельствуют, в частности, высокие температуры кипения металлов: 357 °С (Hg), 880 °С (Na) и 3000 °С (Fe) и т. д.

Электронное облако внутри решетки легко приводится в движение с помощью электрического поля, следовательно, металл – хороший проводник электричества, однако вырвать электрон из металла трудно, поскольку между группировкой положительных ионов и электронами действуют значительные силы притяжения.

Большая тепловая проводимость металлов тоже объясняется облаком подвижных электронов. Если часть металла нагрета, то кинетическая энергия электронов в этой области возрастает. Электроны распространяются по всему металлу, таким образом, растет температура во всей решетке.

## 19. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Силы взаимодействия существуют не только между атомами, но и между молекулами. Межмолекулярное взаимодействие приводит к тому, что газообразные вещества при соответствующих условиях могут переходить в жидкое и твердое агрегатное состояния. Силы притяжения, или сцепления, между молекулами называют ван-дер-Ваальсовыми силами, по имени голландского ученого Ван-дер-Ваальса, изучавшего межмолекулярное взаимодействие, которое зависит прежде всего от расстояния между центрами взаимодействующих молекул.

На больших расстояниях ван-дер-Ваальсовы силы ничтожно малы и начинают проявляться лишь на расстояниях порядка  $10 \text{ \AA}$ . Если две молекулы приближать друг к другу,

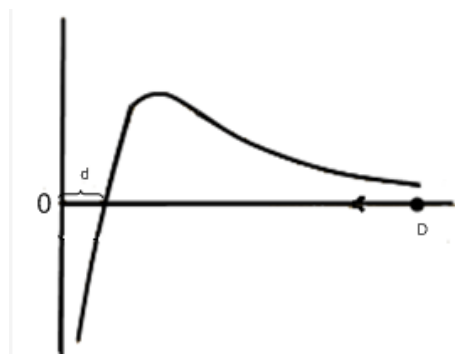


Рис. 40. Результирующая кривая межмолекулярного взаимодействия

то на определенном расстоянии между ними начнут действовать силы притяжения и отталкивания. Соотношение между этими двумя силами можно выразить результирующей кривой (рис. 40).

Силы притяжения между двумя сближающимися молекулами сна-

чала растут, достигают некоторого максимума, а затем резко уменьшаются вследствие сильного возрастания сил отталкивания. Расстояние между молекулами  $d_0$  отвечает равновесному состоянию, когда силы притяжения и отталкивания двух сближающихся молекул уравновешиваются,  $d_0$  при этом равно 4 – 7 Å. Энергия межмолекулярного взаимодействия невелика и составляет около 8 – 47 кДж/моль, т. е. в 10–100 раз меньше энергии обычного химического взаимодействия.

Молекулы как валентнонасыщенные частицы не могут образовывать между собой валентных связей. Какова тогда природа ван-дер-Ваальсовых сил? Так как молекулы можно разделить на полярные и неполярные, то возможны три типа взаимодействий:

- а) между полярными молекулами (дипольное);
- б) полярной и неполярной молекулами (индукционное);
- в) неполярными молекулами (дисперсионное).

Рассмотрим каждый из этих типов взаимодействий.

*Дипольное взаимодействие (ориентационное)* – это взаимодействие двух полярных молекул. Сущность его сводится к тому, что положительный конец одной молекулы А притягивает к себе отрицательный конец другой (В). Переориентировка диполей протекает до тех пор, пока притяжение между ними не уравновесится силами отталкивания (рис. 41).

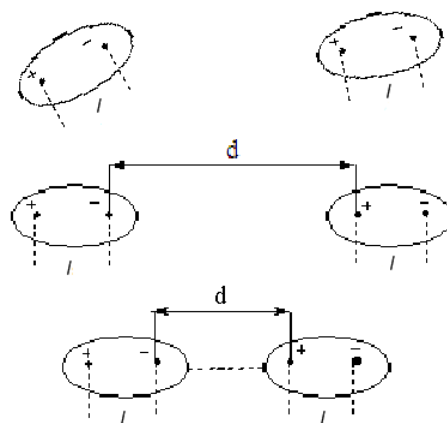


Рис. 41. Ориентационное дипольное взаимодействие молекул

В результате взаимодействия диполей потенциальная энергия системы уменьшается, это равносильно усилению связи между молекулами. Чем больше длина диполей  $l$  взаимодействующих молекул, тем больше энергия дипольного взаимодействия. Так как тепловое движение молекул нарушает ориентацию, то, естественно, повышение температуры ослабляет связи ориентационного (дипольного) взаимодействия.

*Индукционное взаимодействие* – взаимодействие полярной и неполярной молекул. В неполярной молекуле значение постоянного дипольного момента равно нулю  $\mu_p = 0$ . Под действием электрического поля полярной молекулы может индуцироваться в неполярной молекуле диполь с  $\mu_i \neq 0$  и последняя становится индуцированно-полярной. Между постоянным диполем молекулы А и индуцирован-

ным диполем молекулы  $B$  возникает индукционное взаимодействие (рис. 42).

Не все полярные молекулы обладают одинаковой способностью к индуцированию: чем выше поляризуемость молекулы, тем больше величина возникающего в ней индуцированного момента и тем сильнее индукционное взаимодействие.

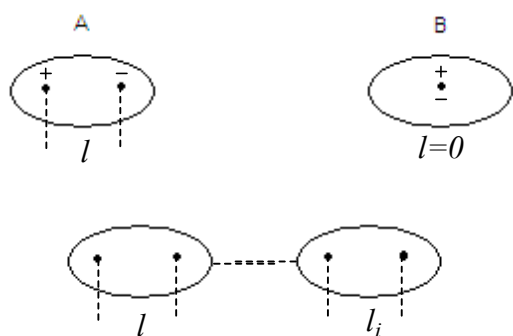


Рис. 42. Индукционное взаимодействие молекул

Так как индуцирование приводит к изменению, или деформации, электронной оболочки молекулы, то этот тип взаимодействия иногда называют деформационным. Индуцирование, или деформация, неполярной молекулы зависит от напряженности поля полярной молекулы, поэтому индуцированный эффект не зависит от температуры.

*Дисперсионное взаимодействие* – взаимодействие двух неполярных молекул. Хотя у обеих неполярных молекул дипольный момент равен нулю, вследствие пульсирующего движения электронного облака (или движения электронов внутри молекулы) в одной из молекул на мгновение возникает незначительный дипольный момент, который индуцирующе действует на соседнюю молекулу, и т. д. Между этими диполями возникает дисперсионное взаимодействие (рис. 43), которое тем больше, чем легче поляризуется молекула или атом и чем

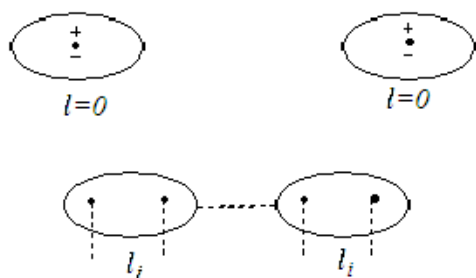


Рис. 43. Дисперсионное взаимодействие молекул

меньше расстояние между взаимодействующими молекулами.

На дисперсионном взаимодействии основан процесс сжижения благородных и двухатомных элементарных газов, молекулы которых не имеют дипольного момента.

Следует отметить, что для реальных молекул установить какой-либо единственный тип взаимодействия невозможно. Практически при взаимодействии молекул проявляются в определенной степени все три типа взаимодействия. Вклад каждого из рассмотренных типов межмолекулярного взаимодействия зависит в основном от двух свойств взаимодействующих молекул: полярности и поляризуемости (деформируемости). Чем выше полярность, тем

значительнее роль ориентационных сил; чем больше деформируемость, тем значительнее роль дисперсионных сил. Индукционные силы зависят от обоих факторов.

Все три типа сил межмолекулярного взаимодействия имеют одну и ту же природу – электростатическую, и обусловлены электрическими полями молекул или атомов.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Первое издание данного пособия вышло в 1976 году. Оно пользовалось спросом у студентов, изучающих курс химии, но время идет, поэтому возникла необходимость его переиздания. В данном переиздании сохранена основная структура книги 1976 года и внесены некоторые дополнения и уточнения.

Учебный материал раскрывает теорию строения атома, периодического закона и Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, также теории химической связи. В разделе о строении атома после краткого исторического экскурса в поиске доказательства сложности структуры атома подробно излагаются основные принципы современной квантово-механической теории. Перед характеристикой периодического закона и структуры Периодической системы элементов, сделан акцент на выдающуюся роль российского химика Д.И. Менделеева в открытии фундаментального закона химии систематике химических элементов.

Рассмотрение теории химической связи базируется на теории строения атома и Периодической системе элементов Д.Д. Менделеева. Продолжено два метода описания химической связи: метод валентных связей и молекулярных орбиталей, которые дополняют друг друга. Также рассмотрены все виды химической связи: ковалентная, ионная, водородная, донорно-акцепторная, причем ковалентная и ионная связи являются валентными связями, так как определяют валентность атомов в соединениях, а водородная и донорно-акцепторная связи – дополнительные виды связи, они приводят либо к образованию более сложных молекул из простых (межмолекулярные связи), либо к увеличению прочности существующих молекул (внутримолекулярные связи). Рассмотрены также и слабые межмолекулярные взаимодействия.

## РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1 Физико – химические основы неорганической химии: учебник для студентов. высш. учеб. заведений / М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков; под. ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 240 с. – ISBN 5 – 7695 – 1446 – 9.

2. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2002. – 743 с. – ISBN 5 – 06 – 003363 – 5.

3. *Степин, Б.Д.* Неорганическая химия / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с. – ISBN 5 – 06 – 001740 – 0.

4. *Суворов, А.В.* Общая химия: учеб. для вузов / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. – СПб.: Химиздат, 2000. – 624 с. – ISBN 5 – 7245 – 1018 – 9.

5. *Коровин, Н.В.* Общая химия: учеб. для техн. направ и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с. – ISBN 5 – 06003471 – 2.

6. *Орлин, Н.А.* Общая и неорганическая химия: учеб. пособие. В 3 ч. Ч. 1 / Н.А. Орлин, В.А. Кузурман; Владим. гос. ун-т.: ВлГУ, 2002. – 95 с. – ISBN 5–89368–361–7.

7. *Коттон, Ф.* Современная неорганическая химия: В 3 ч. Ч. 1: Общая теория / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. – 224 с.

8. *Карапетьянци, М.Х.* Общая и неорганическая химия: учеб. пособие для вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1981. – 632 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. Атом – мельчайшая частица химического элемента.....	4
2. Атом как сложная система.....	5
3. Теории строения атома.....	9
4. Представление о квантах энергии.....	15
5. Строение атома водорода по Бору.....	17
6. Спектр атома водорода.....	20
7. Необходимость совершенствования теории Бора.....	23
8. Теория Бора – Зоммерфельда.....	23
9. Волновая функция и волновое уравнение Шредингера Орбитали.....	27
10. Квантовые числа.....	29
11. Принцип Паули и четыре квантовых числа Распределение электронов в сложном атоме.....	32
12. Электронные формулы. Энергетические ячейки.....	35
13. Основные положения распределения электронов в атоме.....	36
14. Периодический закон Д.И. Менделеева.....	47
15. Рентгеновские спектры. Закон Мозли.....	54
16. Структура современной периодической системы элементов.....	56
17. Обзор закономерностей, выражаемых периодической системой.....	58
18. Химическая связь.....	70
19. Межмолекулярное взаимодействие.....	98
Заключение.....	101
Рекомендательный библиографический список.....	102

Учебное издание

ОРЛИН Николай Александрович  
СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

*Учебное пособие*

Подписано в печать 01.06.10.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 6,04. Тираж 100 экз

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета

600000, Владимир, ул. Горького, 87.