

Министерство образования Российской Федерации
Владимирский государственный университет

Н.А. Орлин В.А. Кузурман

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 1

Владимир 2002

УДК 546
ББК 24.1
О66

Рецензенты:

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

Кандидат химических наук, доцент
Владимирского государственного педагогического университета
С. Ю. Морев

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Орлин Н.А., Кузурман В.А.

О66 Общая и неорганическая химия: Учеб. пособие. Ч. 1 / Владим. гос.
ун-т. Владимир, 2002. 95 с.
ISBN 5-89368-361-7

Настоящее учебное пособие является первой частью курса общей и неорганической химии. Оно включает четыре главы общетеоретической части, в которых рассматриваются вопросы строения вещества, химических связей, окислительно-восстановительных реакций, энергетики и кинетики химических процессов.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, изучающих химию.
Табл. 10. Ил. 55. Библиогр.: 9 назв.

УДК 546
ББК 24.1

ISBN 5-89368-361-7

© Владимирский государственный
университет, 2002

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебное пособие является первой частью курса общей и неорганической химии (курса химии), изучаемого студентами в высшем учебном заведении.

Пособие содержит четыре главы, закладывающие фундамент учебной дисциплины.

Первая глава посвящена основным понятиям и законам химии. Особое внимание в ней уделено понятиям «моль», «эквивалент», а также закону взаимодействия химических веществ – закону эквивалентов. В последующих главах рассматриваются современная квантово-механическая теория строения атомов, сущность периодического закона Д.И. Менделеева и основа систематики химических элементов. В четвертой главе излагаются сущность и теория химической связи. Подробно рассмотрены два метода, объясняющих химическую связь: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Эти методы дополняют друг друга и обосновывают существование всего многообразия химических соединений.

В каждой главе после изложения теоретического материала даны вопросы для самоконтроля. Студенту рекомендуется после прочтения главы ответить на все вопросы. При возникновении затруднений нужно обратиться к соответствующему разделу данной главы и прочитать его повторно, затем снова попытаться ответить на вопрос самоконтроля. Если и после этого будут затруднения, то следует обратиться за индивидуальной консультацией к преподавателю, ведущему данный курс.

В конце пособия в приложении приведены справочные таблицы, необходимые для изучения материала.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой химии М.В. Ольшевскому за содействие в подготовке и издании данного пособия.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Основные химические понятия

В периодической системе элементов (таблице) Д.И. Менделеева (см. приложение) рядом с символом элемента стоят числа. Одно из них обозначает порядковый номер элемента, а второе – атомную массу. Порядковый номер имеет свой физический смысл. О нем будет сказано позже, здесь остановимся на атомной массе.

Атомная масса элемента, приведенная в таблице, величина относительная. За единицу относительной величины атомной массы принята 1/12 часть массы атома углерода, изотопа с массовым числом 12, и названа атомной единицей массы (а.е.м.). Следовательно, 1 а.е.м. равна 1/12 части массы изотопа углерода ^{12}C или $1,667 \cdot 10^{-27}$ кг (абсолютная масса атома углерода равна $1,99 \cdot 10^{-26}$ кг).

Атомная масса, приведенная в таблице, является массой атома, выраженной в атомных единицах массы. Это величина безразмерная. Конкретно для каждого элемента атомная масса показывает, во сколько раз масса данного атома больше или меньше 1/12 части массы атома углерода.

Молекулярная масса – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы. Величина тоже относительная. Молекулярная масса конкретного вещества равна сумме масс атомов всех элементов, входящих в состав молекулы.

Важным понятием химии является понятие «моль». **Моль** – такое количество вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и т.д.): моль атомов, моль молекул, моль ионов и т.д.

Масса одного моля данного вещества называется его **молярной** (или мольной) **массой**. Она измеряется в г/моль или кг/моль и обозначается буквой *M*. Например, молярная масса серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$ г/моль.

Следующее понятие – эквивалент. **Эквивалентом** (Э) называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвободить один ион водорода в кислотно-основных или ионо-

обменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных процессах.

Отсюда следует, что эквивалент водорода равен единице ($\mathcal{E}_H = 1$), эквивалент кислорода равен восьми ($\mathcal{E}_O = 8$).

Различают химический эквивалент элемента и химический эквивалент сложного вещества.

Эквивалент элемента – величина переменная. Она зависит от атомной массы (А) и валентности (В), которую элемент имеет в конкретном соединении ($\mathcal{E} = A/B$). Например, эквивалент серы в оксидах SO_2 и SO_3 разный. В SO_2 $\mathcal{E}_S = 32/4 = 8$, а в SO_3 $\mathcal{E}_S = 32/6 = 5,33$.

Массу одного моля эквивалентов, выраженную в граммах, называют молярной массой эквивалента ($M_{\mathcal{E}}$), или эквивалентной массой. Следовательно, эквивалентная масса водорода $M_{\mathcal{E}H} = 1$ г/моль, эквивалентная масса кислорода $M_{\mathcal{E}O} = 8$ г/моль.

Химический эквивалент сложного вещества (кислоты, гидроксида, соли, оксида) – такое количество соответствующего вещества, которое взаимодействует с одним эквивалентом водорода или замещает такое количество водорода или любого другого вещества в химических реакциях.

Эквивалент кислоты (\mathcal{E}_K) равен частному от деления молекулярной массы кислоты на число атомов водорода n_H , участвующих в реакции. Для кислоты H_2SO_4 , когда оба атома водорода вступают в реакцию $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO + 2H_2O$, $\mathcal{E}_{H_2SO_4} = M_{H_2SO_4}/n_H = 98/2 = 49$.

Эквивалент гидроксида ($\mathcal{E}_{гидр}$) определяется как частное от деления молекулярной массы гидроксида на число гидроксогрупп n_{OH} , вступающих в реакцию. Например, эквивалент $NaOH$ $\mathcal{E}_{NaOH} = M_{NaOH}/n_{OH} = 40/1 = 40$.

Эквивалент соли можно рассчитать, поделив ее молекулярную массу на произведение числа атомов металла $n_{мет}$, вступающих в реакцию, и их валентность. Так, эквивалент соли $Al_2(SO_4)_3$ $\mathcal{E}_{Al_2(SO_4)_3} = M_{Al_2(SO_4)_3}/6 = 342/6 = 57$.

Эквивалент оксида ($\mathcal{E}_{ок}$) можно определить как сумму эквивалентов соответствующих элемента и кислорода. Например, эквивалент CO_2 – равен сумме эквивалентов углерода и кислорода: $\mathcal{E}_{CO_2} = \mathcal{E}_C + \mathcal{E}_O = 3 + 8 = 11$.

Для газообразных веществ удобно пользоваться эквивалентными объемами (\mathcal{E}_V). Так как при нормальных условиях моль газа занимает объем 22,4 л, то исходя из этой величины легко определить эквивалентный объем любого газа. Рассмотрим водород. Молярная масса водорода 2 г занимает объем 22,4 л, тогда его эквивалентная масса 1 г занимает объем 11,2 л (или

11 200 мл). Следовательно, $\mathcal{E}_V = 11,2$ л. Эквивалентный объем хлора равен 11,2 л. Эквивалентный объем CO_2 равен 5,6 л.

Химический эквивалент элемента или сложного вещества используется в стехиометрических расчетах обменных реакций, а в соответствующих расчетах окислительно-восстановительных реакций применяют уже окислительный и восстановительный эквиваленты.

Окислительный эквивалент определяют как частное от деления молекулярной массы окислителя на число электронов, которое он принимает в данной окислительно-восстановительной реакции.

Восстановительный эквивалент равен молекулярной массе восстановителя, поделенной на число электронов, которое он отдает в данной реакции.

Напишем окислительно-восстановительную реакцию и определим эквивалент окислителя и восстановителя:



Окислителем в этой реакции является перманганат калия. Эквивалент окислителя равен молекулярной массе KMnO_4 , деленной на число электронов, принятых окислителем в реакции ($Ne = 5$). $\mathcal{E}\text{KMnO}_4/Ne = 158/5 = 31,5$. Молярная масса эквивалента окислителя KMnO_4 в кислой среде равна 31,5 г/моль.

Эквивалент восстановителя Na_2S $\mathcal{E}\text{Na}_2\text{S} = M\text{Na}_2\text{S}/Ne = 78/2 = 39$. Молярная масса эквивалента Na_2S равна 39 г/моль.

В общем случае молярная масса эквивалента определяется отношением молярной массы вещества к фактору эквивалентности ($f_{\text{экв}}$): $M_{\mathcal{E}} = M/f_{\text{экв}}$.

В электрохимических процессах, в частности при электролизе веществ, пользуются электрохимическим эквивалентом. Электрохимический эквивалент определяют как частное от деления химического эквивалента вещества, выделяемого на электроде, на число Фарадея (F). Электрохимический эквивалент более подробно будет рассмотрен в третьей части курса.

При взаимодействии атомов между ними образуется химическая связь. Каждый атом может образовывать только определенное количество связей. Количество связей предопределяет такое уникальное свойство каждого элемента, которое называют **валентностью**. В наиболее общем виде валентностью называют способность атома образовывать химическую связь. За единицу валентности принимают одну химическую связь, которую способен образовать атом водорода. В связи с этим водород является

одновалентным элементом, а кислород двухвалентным, так как с атомом кислорода могут образовывать связь не более двух атомов водорода.

Умение определять валентность каждого элемента, в том числе и в химическом соединении, является необходимым условием успешного усвоения курса химии.

С валентностью связано и такое понятие химии, как **степень окисления**. Под степенью окисления понимают тот заряд, который имеет элемент в ионном соединении или имел бы в ковалентном соединении, если бы общая электронная пара была бы полностью смещена к более электроотрицательному элементу. Степень окисления имеет не только цифровое выражение, но и соответствующий знак заряда – «+» или «-». Валентность не имеет этих знаков. Например, в H_2SO_4 степень окисления водорода +1, кислорода -2, серы +6, а валентность соответственно 1, 2, 6.

Валентность и степень окисления в числовых значениях не всегда совпадают по величине. Например, в молекуле этилового спирта $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ валентность углерода 4, водорода 1, кислорода 2, а степень окисления, например, первого углерода -3, второго -1: $^{-3}\text{CH}_3\text{—}^{-1}\text{CH}_2\text{—OH}$.

1.2. Основные законы химии

К основным законам химии относят так называемые стехиометрические законы. **Стехиометрия** устанавливает соответствие между количеством реагентов, вступающих в химическую реакцию, и количеством продуктов, образующихся в результате реакции. Это соответствие осуществляется стехиометрическими коэффициентами, проставляемыми в уравнение реакции.

Первый закон, который рассматривается в курсе химии, – **закон сохранения массы и энергии**. Можно по-разному подходить к этому закону, например разделить его на два: закон сохранения массы и закон сохранения энергии или толковать его более широко, как закон сохранения материи.

Закон сохранения массы говорит о том, что в результате химических превращений сумма масс веществ до реакции и сумма масс веществ после реакции одинакова. Общая масса сохраняется, если даже в результате химического процесса получается небольшое количество полезного продукта. Следовательно, основная масса веществ идет в отходы. И стоит задуматься

маться, правильно ли выбран данный технологический процесс? Куда девать полученные отходы? На наш взгляд, этот закон имеет глубокое эколого-философское значение. Прежде всего, насколько возможны безотходные технологии, о которых не так давно много говорили. С другой стороны, какова ответственность авторов-разработчиков того или иного технологического процесса, выбрасывающего в отходы значительные массы «ненужных», иногда очень вредных веществ.

По закону сохранения энергии любая энергия не исчезает и не возникает, а только одни ее виды переходят в другие в эквивалентных количествах. В этом законе мы сознательно на первое место поставили сохранение энергии, так как следует еще провести дополнительные исследования превращения химической энергии в другие виды.

Закон постоянства состава раньше считали вторым по значимости среди химических законов. Он утверждает, что каждое чистое вещество имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способов получения. Отсюда следует, что вещества, полученные разными способами, но имеющие один и тот же качественный и количественный состав, должны обладать одинаковыми химическими свойствами. Однако здесь необходимо сделать два уточнения. Во-первых, на химические свойства влияет не только качественный и количественный состав соединения, но и структура молекулы (взаимное расположение атомов). В связи с этим одно и то же соединение, полученное разными методами, может отличаться по химическим свойствам. Но это не значит, что разный состав вещества говорит о том, что в нем просто в различном порядке соединены друг с другом атомы. Во-вторых, закон постоянства состава выполняется при условии, что химическое соединение всегда состоит из одних и тех же изотопов данного элемента.

Закон кратных отношений применим к соединениям, образующимся из двух элементов. Если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, соотносятся между собой как небольшие целые числа. Например, углерод и кислород образуют два оксида – CO и CO₂. В этих оксидах массы кислорода, приходящиеся на одну и ту же массу углерода, относятся как 1:2.

Закон объемных отношений свидетельствует о том, что объемы (V) взаимодействующих газообразных веществ соотносятся между собой и к объемам продуктов реакции как небольшие целые числа. Например, $V_{\text{NO}} : V_{\text{O}_2} : V_{\text{NO}_2} = 2 : 1 : 2$ (для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$).

Закон Авогадро, сформулированный в 1811 г. А. Авогадро, имеет большое значение для химии и физики газообразных веществ. По этому закону в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число частиц (молекул, атомов, ионов). Из этого закона вытекает следствие: моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л. Химикам известна также и величина, которую называют числом Авогадро (N). Число Авогадро показывает, сколько молекул содержится в одном моле вещества: $N=6,02 \cdot 10^{23}$.

Закон эквивалентов определяет, в каких количествах взаимодействуют вещества между собой. По этому закону химические вещества взаимодействуют друг с другом в весовых или объемных количествах, пропорциональных их эквивалентам. Эквивалентное количество образуется из продуктов реакции. Например, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Здесь с четырьмя эквивалентами водорода взаимодействуют четыре эквивалента кислорода и образуются четыре эквивалента воды.

Математически закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2, \text{ или } m_1/\mathcal{E}_1 = m_2/\mathcal{E}_2 = m_n/\mathcal{E}_n.$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что называется атомной единицей массы?
2. Дать определение понятий «атомная масса», «молекулярная масса».
3. Что называется эквивалентом?
4. Каким образом определяют эквивалент элемента, кислоты, гидроксида, соли, оксида?
5. Как определить эквивалент окислителя и восстановителя?
6. Что такое моль, молярная масса, молекулярная масса?
7. Чему равен эквивалент водорода, кислорода?
8. Что такое эквивалентный объем?
9. Чему равен эквивалентный объем водорода, кислорода?
10. Как определить эквивалентный объем любого газа при нормальных условиях?
11. Дать определение закона эквивалентов.
12. Написать математическое выражение закона эквивалентов.

Задания для контрольной работы

- I. а) Имеем 100 мл 0,5 моля раствора Na_2SO_4 . Сколько эквивалентов соли содержится в данном растворе?
б) Сколько эквивалентов щелочи вступит в реакцию с 20 г сульфата железа (III)?
в) В каком количестве NaOH содержится столько же эквивалентов, сколько в 140 г KOH ?
г) При восстановлении водородом 2,68 г оксида металла до чистого металла образовалось 0,648 г H_2O . Вычислить эквивалент металла.
- II. а) Имеем 500 мл 0,1 моля раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Сколько эквивалентов соли содержится в данном растворе?
б) Сколько эквивалентов H_2SO_4 вступит в реакцию с 20 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
в) В каком количестве KOH содержится столько же эквивалентов, сколько в 60 г NaOH ?
г) После обработки нитратом серебра 0,986 г хлорида металла образовалось 1,732 г AgCl . Вычислить эквивалент металла.
- III. а) Имеем 150 мл 0,3 моля раствора AlCl_3 . Сколько эквивалентов соли содержится в данном растворе?
б) Сколько эквивалентов ортофосфорной кислоты вступит в реакцию с 20 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$?
в) В каком количестве $\text{Ba}(\text{OH})_2$ содержится столько эквивалентов, сколько в 120 г NaOH ?
г) На нейтрализацию 100 мл H_2SO_4 израсходовано 2,14 г KOH . Сколько эквивалентов кислоты содержалось в растворе?
- IV. а) Имеем 50 мл 0,6 моля раствора K_2CrO_4 . Сколько эквивалентов соли содержится в этом растворе?
б) Сколько граммов ортофосфорной кислоты вступит в реакцию с 0,2 эквивалентами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, если образуется средняя соль?
в) В каком количестве NaOH содержится столько же эквивалентов, сколько в 250 мл 0,5 моля раствора KOH ?
г) 27,26 г двухвалентного металла вытеснили из кислоты 10 л водорода при 18 °С и 760 мм рт.ст. Вычислить атомную массу металла. Назвать металл.
- V. а) Имеем 150 мл 0,5 моля раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Сколько эквивалентов соли содержится в этом растворе?

- б) Сколько литров кислорода вступит в реакцию с 0,5 эквивалентами магния? Сколько эквивалентов оксида образовалось?
- в) В каком объеме 10%-ного раствора H_2SO_4 содержится столько же эквивалентов, сколько их в 100 мл 0,5 моля раствора HCl ?
- г) Некоторый элемент образует кислородное соединение, содержащее 31,58 % кислорода. Вычислить эквивалентную массу этого элемента.

Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА

На рубеже XIX – XX вв. наука вплотную подошла к открытию строения материи. В этот период, метко названный революцией в естествознании, были сделаны выдающиеся открытия:

- открытие катодных лучей (1897, У. Крукс),
- фотоэлектрического эффекта (1887, Г.Р. Герц),
- рентгеновских лучей (1895, В. Рентген),
- явления радиоактивности (1896, А.А. Беккерель),

которые подтвердили ранее сделанные предсказания о сложной структуре атома. В результате было обнаружено, что в состав атома входят отрицательно заряженные частицы, которые были названы английским физиком Дж.Дж. Томсоном электронами.

Экспериментальным путем в 1911 г. Э. Резерфордом было открыто ядро атома, несущее положительный заряд и занимающее ничтожно маленькую часть пространства внутри атома.

Первые теории строения атома были примитивными и не получили широкого распространения. Однако в истории становления модели атома почетное место занимают теории Э. Резерфорда и Н. Бора. Э. Резерфорд предложил планетарную модель атома (1911). Н. Бор сформулировал квантовые постулаты, разработал модель строения атома водорода, вывел формулы для расчета радиусов и энергии квантовых орбит и формулы для определения спектральных линий (1913).

Современная квантово-механическая теория строения атома складывалась постепенно. Делались новые открытия, совершенствовался математический аппарат, и, следовательно, выкристаллизовывалась модель атома. Современная квантово-механическая теория гласит, что атом любого эле-

мента имеет сложную структуру. Положительная часть атома (положительный заряд) сосредоточена в ядре. Отрицательную часть составляют электроны, которые находятся в непрерывном движении.

2.1. Строение ядра. Протонно-нейтронная теория

Ядро атома, открытое в 1911 г. Э. Резерфордом, имеет сложную структуру. Основными частицами, входящими в состав любого ядра, являются протоны и нейтроны.

Протон $\left({}_1^1p\right)$ – элементарная частица, входящая в состав ядер всех атомов и имеющая массу, равную массе ядра атома водорода (1,008 а.е.м.), и заряд, по величине равный заряду электрона, но противоположный по знаку (+1).

Нейтрон $\left({}_0^1n\right)$ – элементарная частица, обладающая массой, близкой к массе протона (1,008 а.е.м.), но не несущая электрического заряда (электронейтральная).

Теория строения ядра атома, предложенная в 1932 г. русскими исследователями Д.Д. Иваненко и Е.Н. Гапоном и немецким ученым В. Гейзенбергом, названа **протонно-нейтронной теорией ядра**. Согласно этой теории:

– ядро атома состоит из нуклонов (так названы в сумме протоны и нейтроны);

– суммарное число протонов в ядре $(Np = \sum_1^1p)$ обуславливает величину положительного заряда ядра ($Z_{\text{я}}$). От него зависит число электронов в электронейтральном атоме ($N\bar{e}$) и порядковый номер в таблице Д.И. Менделеева (Z):

$$Z = N\bar{e} = Z_{\text{я}} = Np;$$

– суммарное число нейтронов ($Nn = \sum_0^1n$) с суммарным числом протонов (Np) дают величину массы ядра ($A = Np + Nn$). Эту величину называют массовым числом (A). Массовое число A равно целому числу, наиболее близкому по значению к атомной массе данного элемента $A_{\text{э}}$;

– структура ядра атома может быть выражена следующей формулой:

$$Zp + (A - Z)n.$$

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

заряд ядра (Z) и массовое число (A) являются количественной характеристикой атома любого элемента (Э), то они ставятся в виде индексов возле символа данного элемента ${}^A_Z\text{Э}$, например для фтора – ${}^{19}_9\text{F}$ или для серебра – ${}^{108}_{47}\text{Ag}$.

Элементы, ядра атомов которых содержат одно и то же число протонов, но различное количество нейтронов, названы **изотопами**, например, цинк ($Z = 30, A = 64; 66; 67; 68; 70$) имеет изотопы ${}^{64}_{30}\text{Zn}, {}^{66}_{30}\text{Zn}, {}^{67}_{30}\text{Zn}, {}^{68}_{30}\text{Zn}, {}^{70}_{30}\text{Zn}$.

Атомы элементов, имеющие одинаковые массовые числа, но различные заряды ядер, названы **изобарами**, например: ${}^{40}_{18}\text{Ar}, {}^{40}_{19}\text{K}, {}^{40}_{20}\text{Ca}$.

Химическим элементом называют вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра.

Наряду с протонами и нейтронами в состав ядер атомов входят и другие элементарные частицы, например мезон. Мезоны в двести – триста раз тяжелее электрона. Существует мнение, что мезоны обуславливают ядерные силы, которые приводят к образованию прочных и компактных ядер из протонов и нейтронов. Этот аспект рассматривается в курсе ядерной физики.

2.2. Двойственная природа электрона

Электроны как элементарные частицы проявляют корпускулярно-волновой дуализм. Они являются частицами и проявляют волновые свойства.

Любая частица представляет собой сосредоточение вещества в малой части пространства. Следовательно, как частицы электроны обладают массой m_e и зарядом \bar{e} . Масса электрона $m_e = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г (в 1837,11 раз меньше массы атома водорода). Заряд электрона $\bar{e} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (или $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.ст.ед.). Движение электрона как частицы должно характеризоваться, с одной стороны, траекторией, т.е. координатами, и, с другой стороны, скоростью в данный момент времени.

Однако в движении электроны проявляют волновые свойства. Этот процесс происходит в объеме трехмерного пространства и развивается во времени как периодический процесс. Характеристикой волны является длина волны, ее частота, скорость движения и амплитуда с определенным

знаком. Следовательно, электронный поток характеризуется длиной волны λ , которую можно оценить с помощью уравнения Л. де Бройля (1924):

$$\lambda = h/mv.$$

Здесь h – постоянная Планка ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж), m – масса электрона, v – скорость электрона.

Уравнение де Бройля объединяет характеристику волнового процесса корпускулярного движения (mv -импульс). Волновая природа электронов подтверждена экспериментально полученной картиной интерференции и дифракции электронов.

Неопределенность в поведении электрона

Поскольку электрон обладает волновыми свойствами, то его движение не может быть описано определенной траекторией. Траектория «размывается», возникает область (полоса) неопределенности, в пределах которой и находится электрон.

В связи с этим для электрона как микрочастицы применим **принцип (соотношение) неопределенности Гейзенберга** (1927), который гласит, что в любой момент времени невозможно одновременно точно определить и положение электрона в пространстве (его координату), и его скорость (импульс), минимальная возможная неточность равна h .

Математически принцип неопределенности можно выразить так:

$$(\Delta p_x)(\Delta x) \geq h,$$

здесь Δp_x – неопределенность в величине импульса, Δx – неопределенность в положении частицы в пространстве, h – постоянная Планка.

Так как h величина постоянная, то из принципа неопределенности следует, что чем точнее будем определять импульс электрона (его скорость), тем большую будем допускать ошибку в определении его координаты, т.е. местонахождения.

В соответствии с принципом неопределенности траекторию электрона нельзя рассматривать со строгой математической точностью как боровскую орбиту, существует область неопределенности, в которой может двигаться электрон. Поэтому следует говорить только о вероятности того, что электрон в данный момент времени будет в данном месте пространства атома.

В квантовой механике имеют дело со статическими принципами и вероятностным характером поведения электронов. Область пространства атома, внутри которой существует наибольшая вероятность нахождения электрона, называется **орбиталью**.

2.3. Волновая функция и волновое уравнение

Так как электронам присущи волновые свойства и они обладают неопределенностью положения в пространстве, их движение характеризуется при помощи волновой функции ψ и описывается волновым уравнением. Физический смысл волновой функции заключается в том, что ее квадрат ψ^2 пропорционален вероятности нахождения электрона в элементарном объеме атома ΔV с координатами x, y, z .

Значение волновой функции находят при решении сложного дифференциального волнового уравнения Шредингера с частными производными

$$\sigma^2\psi/\sigma x^2 + \sigma^2\psi/\sigma y^2 + \sigma^2\psi/\sigma z^2 + 8\pi^2m/h^2(E - U)\psi = 0.$$

Здесь E – полная энергия частицы, U – потенциальная энергия, ψ – волновая функция.

Волновая функция, получаемая при решении уравнения Шредингера, может иметь ряд значений. Эти значения зависят от квантовых параметров

n, l, m , названных квантовыми числами: $\psi \begin{matrix} \nearrow n \\ \rightarrow l \\ \searrow m \end{matrix}$.

В итоге значения квантовых чисел есть не что иное, как результат решения уравнения Шредингера. Следовательно, при решении уравнения Шредингера получены значения волновой функции и возможные (допустимые) значения квантовых чисел.

2.4. Квантовые числа. Атомные орбитали

Так как электрон имеет четыре степени свободы, то для характеристики его поведения в атоме требуется четыре квантовых числа.

Главное квантовое число n определяет удаленность атомной орбитали от ядра и характеризует общий запас энергии электрона на данном энергетическом уровне. Оно принимает целочисленные значения от единицы до бесконечности. В зависимости от числовых значений главного квантового числа n приняты буквенные обозначения квантовых уровней:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots;$$

$$\text{обозначение уровня} \quad K, L, M, N, \dots$$

Чем больше n , тем слабее электрон связан с ядром и более емким становится квантовый уровень.

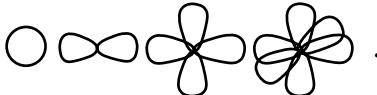
Числовые значения n определяют также и количество подуровней, содержащееся на данном квантовом уровне (емкость квантового уровня). Так, если $n = 3$, то мы имеем третий квантовый уровень, который состоит из трех подуровней.

Орбитальное квантовое число l характеризует момент количества движения электрона относительно центра орбитали. Наличие такого движения приводит к делению квантового уровня на подуровни. Орбитальное квантовое число характеризует также пространственную форму электронного облака. Это квантовое число предопределяется главным квантовым числом n и принимает ряд целочисленных значений от 0 до $n - 1$. В зависимости от числовых значений l приняты буквенные обозначения подуровней:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots;$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1);$$

обозначение подуровня: $s, p, d, f, \dots;$

форма орбитали: 

Магнитное квантовое число m_l характеризует магнитный момент электрона и определяет ориентацию квантового подуровня в пространстве. Число проекций подуровня на направление магнитных силовых линий (H) квантуется и равно количеству орбиталей на данном подуровне. Можно сказать, что магнитное квантовое число определяет количество орбиталей на подуровне, оно принимает значения от $-l$ через ноль до $+l$.

$$m_l = -l, \dots, +1, 0, -1, \dots, +l.$$

Рассмотрим подуровень s . Для него: $l = 0, m_l = 0$.

У подуровня шарообразной формы может быть только одна проекция, имеющая значение «ноль» (рис. 2.1). Следовательно, на s -подуровне только одна s -орбиталь.

Для p -подуровня значение $l = 1$, а $m_l = -1, 0, +1$ (рис. 2.2). В данном случае согласно правилам квантования уже три проекции. Следовательно, на p -подуровне три p -орбитали.

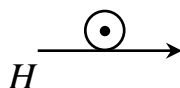


Рис. 2.1. Схема квантования магнитного момента при $l = 0$

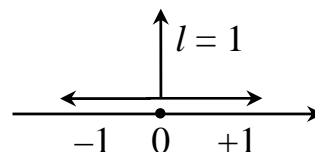


Рис. 2.2. Схема квантования орбитального магнитного момента при $l=1$

Для d -подуровня: $l = 2$, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$. Это значит, что согласно квантовой теории d -подуровень состоит из пяти d -орбиталей.

Подуровень f имеет $l = 3$, $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Следовательно, f -подуровень состоит из семи f -орбиталей.

Число орбиталей на подуровне можно определить из выражения $m_l = 2l + 1$:

- квантовое число l : 0, 1, 2, 3;
- обозначение подуровня: s, p, d, f ;
- число орбиталей: 1, 3, 5, 7.

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный момент количества движения, возникающий из-за вращения электрона вокруг собственной оси. Принимает два значения, что соответствует двум возможным направлениям вращения электрона (по часовой стрелке и против): $m_s = +1/2; -1/2$. Эти значения получены из опытов О. Штерна и В. Герлаха.

Рассмотренные квантовые числа определяют энергию электрона, объем и форму пространства, в котором вероятно его пребывание в околоядерном объеме, т.е. размер, форму и ориентацию орбитали в пространстве.

Так как волновая функция ψ является решением уравнения Шредингера при всевозможных значениях квантовых чисел, то можно сказать, что волновая функция является в свою очередь функцией рассмотренных квантовых параметров n, l и m_l :

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

Атомные орбитали. Так как вероятность нахождения электрона в пространстве, далеко от ядра, очень мала, когда говорят об орбиталях, имеют в виду такую область вокруг ядра атома, внутри которой сосредоточено 90 – 95 % электронного заряда. С точки зрения квантовой механики атомные орбитали являются геометрическим изображением волновой функции $\psi(n, l, m_l)$.

Электронное облако. Если бы в каждый момент времени определяли положение электрона в трехмерном пространстве и ставили в том месте точку, то через множество таких действий получили бы картину в виде пространственного облака, изображенного точками с размытыми краями (рис. 2.3).

Такое зарядовое облако называют электронным облаком. Его плотность, пропорциональная ψ^2 , является непосредственной мерой вероятности нахождения электрона. Граничная поверхность облака, внутри которой содержится 90 – 95 % электронного заряда, дает форму орбитали.

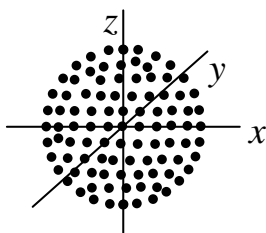


Рис. 2.3. Электронное облако

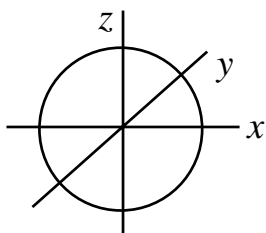


Рис. 2.4. Модель s-электронного облака (s-орбитали)

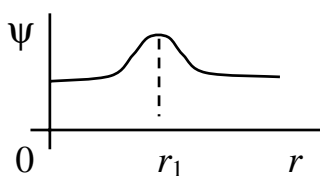


Рис. 2.5. Радиальное распределение s-плотности

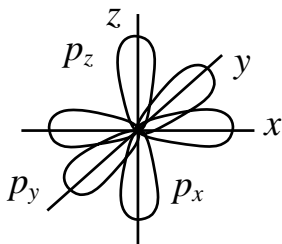


Рис. 2.6. Модель p-электронного облака (p-орбиталей)

соответственно p_x -, p_y -, p_z -орбиталями (рис. 2.6).

Орбитали d появляются при $l = 2$ на третьем квантовом уровне. На d -подуровне может быть уже пять различных состояний электронов, поэтому на d -подуровне каждого квантового уровня содержится пять d -орбиталей. В этом случае m_l принимает пять значений: $-2, -1, 0, +1, +2$. Эти ор-

Орбиталь s существует при $l = 0$. Значение m_l тоже равно нулю. Имеем только одно значение $m_l = 0$. Следовательно, s -орбиталь имеет максимальную симметричность. У нее сферическая форма (рис. 2.4). В этом случае вероятность нахождения электрона в околоядерном пространстве определяется только радиус-вектором и не зависит от угла координат.

Радиальное распределение электронной плотности для $1s$ -электрона соответствует кривой с максимумом (рис. 2.5). Максимум распространения вероятности находится на расстоянии от ядра r_1 , которое соответствует радиусу первой боровской орбиты.

Орбитали p существуют при $l = 1$, $m_l = -1, 0, +1$ и появляются на втором и всех последующих уровнях. Так как m_l имеет три значения, то на p -подуровне каждого уровня может быть три p -орбитали. Такая орбиталь имеет гантелеобразную форму. Все три p -орбитали располагаются в пространстве по направлению координатных осей. Их называют

битали имеют более сложную форму, чем p -орбитали, – в виде четырех лепестков либо в виде гантели с ободком (рис. 2.7).

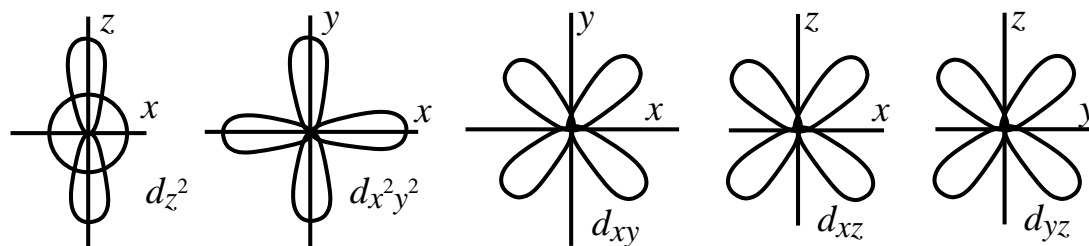


Рис. 2.7. Модель d -электронного облака (d -орбиталей)

Орбитали f появляются при значении $l = 3$, они могут быть только на четвертом и более отдаленных уровнях. Так как при $l = 3$ m_l имеет 7 значений ($-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$), то на f -подуровне может быть семь f -орбиталей.

Форма f -орбиталей еще более сложная, чем у d -орбиталей. Их изображают в виде сложных шестилепестковых фигур.

Форма орбиталей и ее направленность играют существенную роль при образовании химических связей, так как эти два фактора определяют характер и степень перекрывания электронных облаков соединяющихся атомов.

2.5. Структура электронных оболочек атомов

Полная электронно-энергетическая структура атомов предопределяется набором рассмотренных квантовых чисел. Главное квантовое число n определяет не только номер квантового уровня, но и указывает на число подуровней, содержащихся в данном уровне. Например, при $n = 3$ имеем третий квантовый уровень, который состоит из трех подуровней: s -, p -, d -. Чем дальше от ядра находится квантовый уровень, тем он более емкий, тем из большего числа подуровней он состоит. Число орбиталей на уровне определяют по формуле $k_n = n^2$, а число орбиталей на подуровне, как уже указывалось, по формуле $k_l = 2l + 1$.

Рассмотрим теоретическую схему взаимного расположения квантовых уровней и подуровней (фрагмент для первых четырех уровней на рис. 2.8). На четырех вертикальных линиях отложим значения квантовых чисел n , l , m_l и m_s . На первой вертикальной линии изобразим квантовые уровни соот-

ответственно значениям квантового числа n . Мы уже знаем, что чем больше числовое значение n , тем более емкий квантовый уровень. Поэтому на рисунке он сделан более длинным по высоте. На второй вертикальной линии, отнесенной к квантовому числу l , показано деление квантовых уровней на подуровни. Первый квантовый уровень состоит только из одного подуровня, обозначенного как s -подуровень. Второго квантового уровня делится уже на два подуровня: s - и p -подуровень. Третий уровень делится на три подуровня (s -, p - и d -), а четвертый – на четыре (s -, p -, d - и f -).

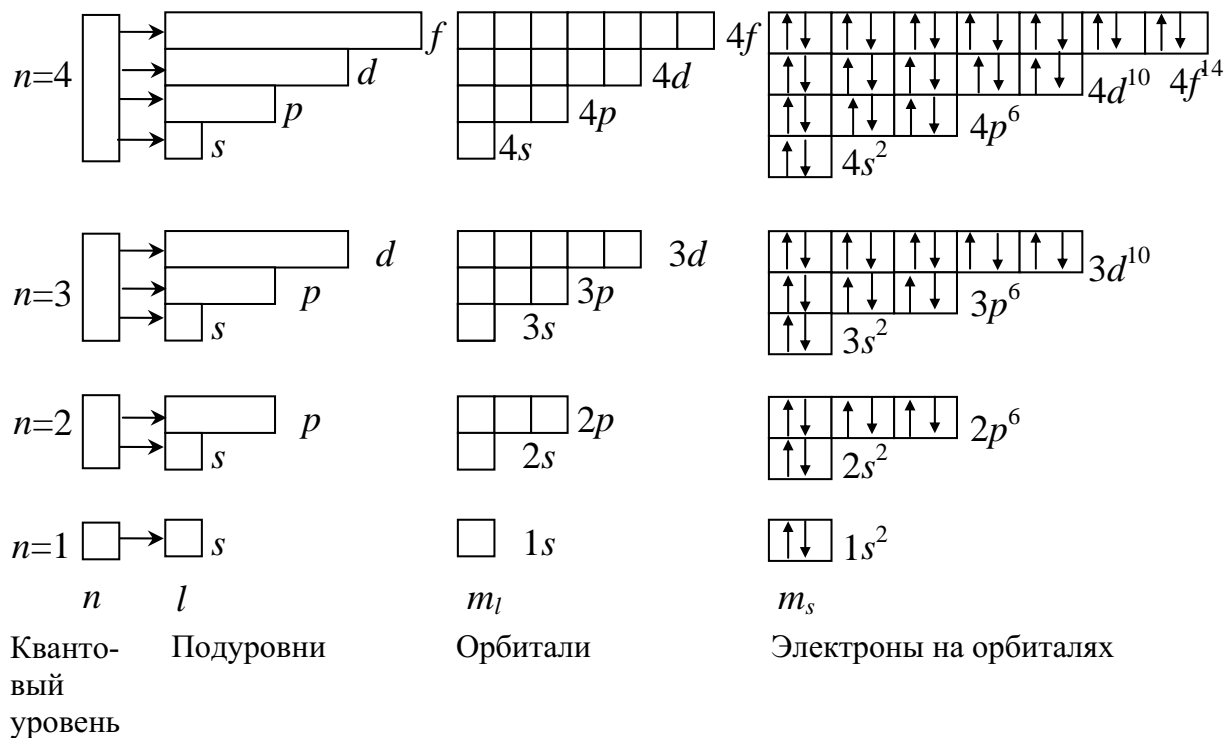
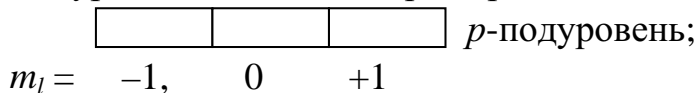


Рис. 2.8. Схема теоретического расположения подуровней

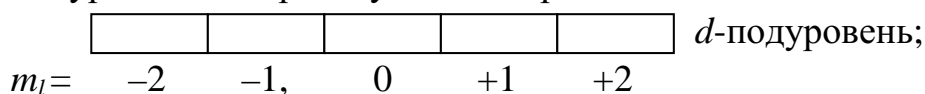
Третья вертикальная линия соответствует квантовому числу m_l . Здесь показано деление квантового подуровня на орбитали. Число орбиталей на подуровне равно числу значений, которые принимает магнитное квантовое число:

s -подуровень состоит только из одной орбитали, поэтому на первом квантовом уровне имеется только одна орбиталь;

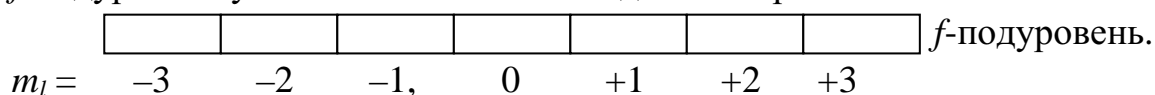
p -подуровень состоит из трех орбиталей:



d -подуровень содержит уже пять орбиталей:



f -подуровень увеличил свою емкость до семи орбиталей:

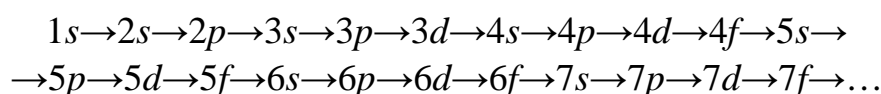


Четвертая вертикальная линия отнесена к спиновому квантовому числу m_s . Забегая вперед, отметим, что это магнитное квантовое число предопределяет возможное количество электронов на орбитали. По соответствующему постулату на орбитали могут быть два электрона, но они должны иметь разные спины, т.е. разные значения m_s : $+1/2$ и $-1/2$. В связи с этим на четвертой вертикальной линии представлена максимальная заполняемость электронами квантового подуровня и уровня:

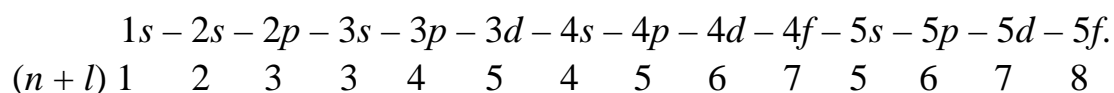
- s -подуровень – 2 электрона,
- p -подуровень – 6 электронов,
- d -подуровень – 10 электронов,
- f -подуровень – 14 электронов.

Максимальное число электронов на подуровне можно определить по формуле $K = 2(2l + 1)$.

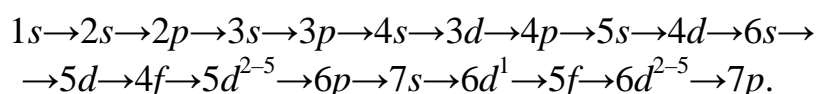
Теоретическая последовательность расположения квантовых уровней и подуровней выглядит так:



Однако при расщеплении квантовых уровней на подуровни приведенная выше теоретическая последовательность нарушается. Реальное расположение подуровней определяется **правилом Клечковского**, согласно которому последовательность расположения подуровней определяется суммарным значением двух квантовых чисел n и l . В том случае, когда для двух и более подуровней $n + l$ имеет одинаковое значение, сначала идет тот подуровень, у которого меньшее значение n .



По правилу Клечковского фактическая последовательность расположения подуровней следующая:



Структура электронных оболочек атомов изображена на рис. 2.9.

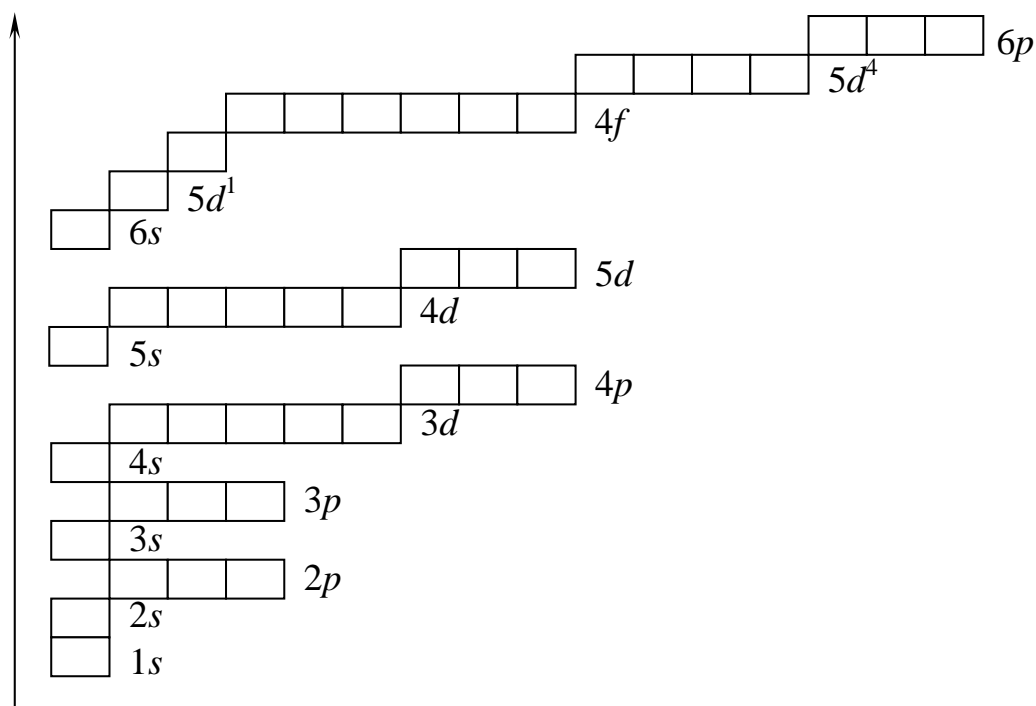


Рис. 2.9. Последовательность расположения подуровней по правилу Клечковского

2.6. Основные принципы распределения электронов в атоме

Рассмотренная электронная оболочка атома заполняется электронами в соответствии с тремя принципами: принципом наименьшей энергии, принципом Паули, правилом Гунда.

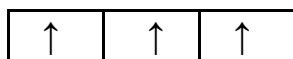
Принцип наименьшей энергии гласит, что электрон в атоме занимает тот свободный подуровень, на котором он будет иметь минимальное значение энергии. По другому: электрон остается на том подуровне, на котором обеспечивается наиболее прочная связь с ядром.

Последовательность заполнения подуровней соответствует приведенному выше по правилу Клечковского фактическому расположению подуровней в структуре электронной оболочки атома: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$ и т.д.

Принцип Паули (запрет Паули) говорит о том, что в атоме не может быть даже двух электронов с одинаковыми значениями четырех квантовых чисел.

Следствие. На орбитали может находиться два электрона с различными спинами (т.е. с различными значениями спинового квантового числа: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$).

Третий принцип – это **правило Гунда** (Хунда). Оно объясняет порядок заполнения электронами квантового подуровня. В пределах подуровня электроны распределяются так, чтобы их суммарное спиновое квантовое число имело максимальное значение (сначала по одному электрону на орбиталь, а затем спаривание). Правильным будет распределение, например, трех p -электронов таким образом:



В зависимости от того, какой подуровень заполняется последними электронами, различают s -, p -, d -, f -элементы:

s -элементами называют такие элементы, в атомах которых последние электроны занимают s -подуровень внешнего квантового уровня (например, натрий, магний, калий, кальций и др.);

p -элементами называют элементы, в атомах которых последние электроны занимают p -подуровень внешнего квантового уровня (например, углерод, кислород, хлор и др.);

d -элементами называют такие элементы, которыми заполняется в последнюю очередь d -подуровень (например, d -элементами являются титан, хром, железо, медь, так как у этих элементов последние электроны занимают d -подуровень предпоследнего уровня);

f -элементами называют элементы, в атомах которых последние электроны занимают f -подуровень второго от вне квантового уровня (например, празеодим, европий, эрбий и др.).

2.7. Изображение электронной структуры атомов при помощи электронных формул и квантовых ячеек

Электронную структуру любого атома изображают электронными формулами. В электронных формулах квантовый электронный уровень обозначают численным значением главного квантового числа n , подуровень записывают буквенным обозначением соответствующего подуровня, а число электронов на подуровне указывают степенью, стоящей у обозначения подуровня. Например, $3d^5$ означает, что на d -подуровне 3-го квантового уровня находится пять электронов. Электронная формула любого элемента состоит из полного набора таких фрагментов, как ука-

зано в примере. Так, электронная формула атома титана (№ 22) имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. Сумма всех степеней равна 22, это значит, что атом титана, имея заряд ядра +22, содержит на электронной оболочке 22 электрона, которые своим отрицательным суммарным зарядом (-22) компенсируют положительный заряд ядра атома, делая атом сложной электронейтральной системой.

Электронные формулы удобнее составлять после рассмотрения структуры периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Забегая вперед и основываясь на знаниях, полученных в средней школе, представим периодическую систему элементов в виде электронных формул (рис. 2.10). О написании электронных формул конкретного элемента, находящегося в периодической системе, скажем позже и рассмотрим алгоритм, по которому легко научиться писать электронную формулу любого элемента.

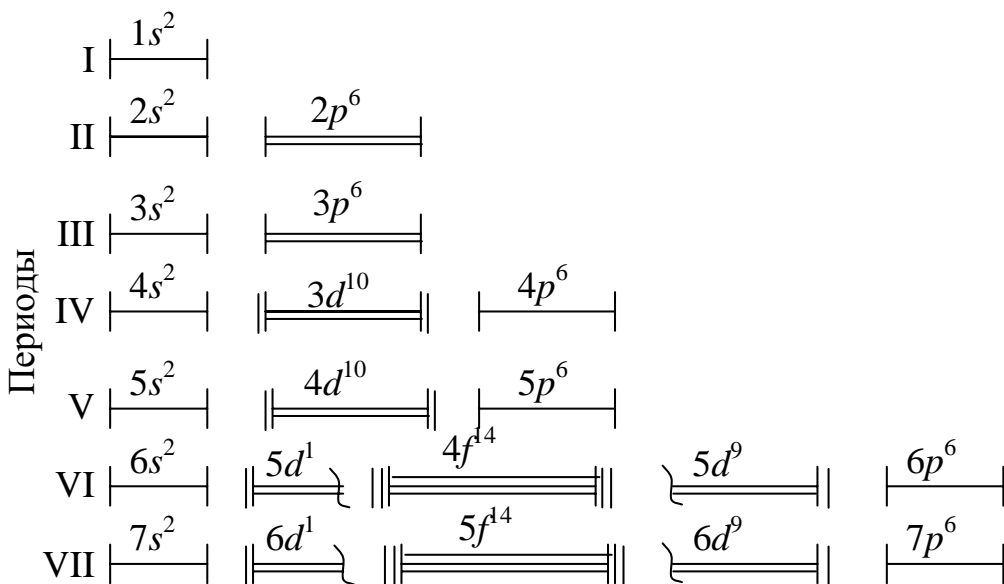
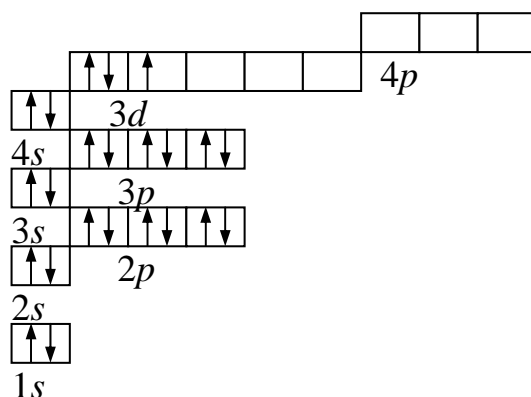


Рис. 2.10. Периодическая система элементов в виде электронных формул

Также структуру электронной оболочки атома изображают при помощи квантовых ячеек. Квантовыми ячейками мы уже пользовались, хотя и не вводили это понятие. **Квантовая ячейка** – это не что иное, как графическое изображение орбитали. Ее показывают клеточкой \square , а электроны на орбитали изображают стрелочкой, стоящей в клеточке $\square \uparrow$. Для s -подуровня отведена одна клеточка, так как s -подуровень имеет только одну орбиталь. Для p -подуровня выделено три ячейки, ибо p -подуровень содержит три p -орбитали, d -подуровень изображают пятью ячейками, а f -подуровень – семью ячейками.

Электронная структура атома титана, для которого мы уже писали электронную формулу, изображенная при помощи квантовых ячеек, выглядит так:



2.8. Об индивидуальности каждого химического элемента

«Удостоверением личности» химического элемента можно назвать его электронную формулу. Глядя на нее, химик скажет очень многое об индивидуальности данного «химического персонажа».

Мы уже знаем, что универсальной характеристикой элемента является положительный заряд ядра атома, а если смотреть еще глубже, то число положительно заряженных элементарных частиц – протонов. Увеличение их количества приводит к скачкообразному изменению свойств. Начинает действовать универсальный закон природы – закон перехода количества в качество. Однако на качественное изменение показателей элемента влияет не только число протонов, но и число нейтронов в ядре. Как уже было отмечено, элементы, имеющие одинаковое число протонов в ядре, но разное количество нейтронов, названы изотопами. У каждого элемента свое число изотопов: у одного – больше, у другого – меньше. Когда в таблице Д.И. Менделеева указывают атомную массу элемента дробным числом, то это не значит, что в ядре имеется дробное число элементарных частиц, в этом случае взята средняя атомная масса всех изотопов данного элемента с учетом их количественного содержания в природе. Но если в точных экспериментах будем пользоваться такой «усредненной» атомной массой, то это будет не совсем корректно, ибо за усреднением теряет свою индивидуальность данный изотоп, особенно если изотоп радиоактивный.

На практике еще больше отклоняются от истинного значения, когда пользуются не атомной массой, а массовым числом A , т.е. целым числом, са-

мым близким к атомной массе. Может быть, при рассмотрении индивидуальных особенностей элемента лучше брать атомную массу того изотопа, которого в процентном соотношении в природе больше, или того, который самый устойчивый (или неустойчивый), если речь идет о радиоактивных элементах.

Как видим, закон перехода количества в качество для химических элементов реализуется по двум направлениям: протонному и нейтронному. По протонному: появление в ядре очередного протона скачкообразно приводит к новому элементу, а по нейтронному: расширяет качество данного элемента вплоть до появления радиоактивности. Это видно на примере водорода. Если к ядру водорода добавляется протон, то это отрицает все качества водорода как элемента (данного индивидуума) и переводит его в новый элемент – гелий (т.е. в новый индивидуум). Добавление нейтрона не отрицает самого элемента водорода, а расширяет границы его качества, образуя изотоп водорода ${}^2_1\text{H}$ (названный дейтерием ${}^2_1\text{D}$) и далее изотоп ${}^3_1\text{H}$ (названный тритием ${}^3_1\text{T}$). С увеличением числа нейтронов элемент приобретает дополнительные признаки, в данном случае – радиоактивность.

Проявление отдельными изотопами радиоактивных свойств сообщает таким элементам особую индивидуальность, можно сказать опасную индивидуальность, если рассматривать элементы с экологических позиций. В этом отношении необходимо иметь «специальную таблицу Менделеева», в которой были бы представлены свойства радиоактивных элементов и форма их зависимости от положения в данной таблице. Такая таблица была бы полезной при использовании радиоактивных элементов в качестве «меченых атомов», а также для экологических аспектов.

При определении индивидуальности химического элемента необходимо прежде всего условиться, для какой цели эта характеристика будет применяться. Потому что одно дело – атомарное состояние химического элемента, а другое – то реальное состояние простого вещества, в котором данный элемент находится в обычных условиях, т.е. в его стандартном состоянии. Если в современной периодической системе Д.И. Менделеева находится 104 – 105 элементов, то число простых веществ возрастает до величины 250, и у каждого простого вещества своя специфическая индивидуальность.

Химические свойства элемента, его «химическая индивидуальность», определяются тремя его характеристиками: размером атома, энергией ионизации и сродством к электрону. Но как оценить размеры атома? Какую величину брать за радиус атома: расстояние от ядра до максимума элект-

тронной плотности (одно значение) или расстояние от ядра до граничной поверхности, в которой содержится 95 % электронного облака (это уже другое значение), а может размеры атома определять как полурасстояние между центрами двух одинаковых атомов в простой молекуле или в кристаллической решетке (это уже третье значение)? Чтобы результат был корректным, для сравнения и обоснования какой-либо закономерности всегда необходимо брать величины, полученные одним и тем же методом.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие открытия подтвердили, что атом – сложная система?
2. Что такое изотоп, нейрон, электрон?
3. В чем сущность протонно-нейтронной теории строения ядра атома?
4. Чем определяется заряд ядра атома?
5. Чем определяется атомная масса элемента?
6. Дать определение понятий «изотоп», «изобары», «химический элемент».
7. В чем сущность двойственной природы электронов?
8. Написать уравнение Л. де Бройля.
9. Дать определение принципа неопределенности Гейзенберга. Написать его математическое выражение.
10. Каков физический смысл волновой функции?
11. Что характеризуют квантовые числа?
12. Какие значения принимают квантовые числа?
13. Какое квантовое число определяет число подуровней на уровне; число орбиталей на подуровне?
14. Какое квантовое число характеризует форму орбитали?
15. Что такое атомная орбиталь?
16. Какую геометрическую форму имеют *s*-, *p*-, *d*-орбитали?
17. Дать определение правила Клечковского.
18. Изобразить реальную последовательность расположения подуровней и уровней в атоме.
19. Дать определения принципа наименьшей энергии, правила Гунда, принципа Паули.
20. Изобразить при помощи электронных формул электронную структуру: а) атома серы; б) атома никеля; в) атома олова; г) атома неодима.

Задания для контрольной работы

Для элементов: а) титан; б) ванадий; в) хром; г) железо; д) кобальт выполнить следующие действия:

1. Написать электронную формулу атома.
2. Распределить по квантовым ячейкам электроны двух последних уровней атома, соблюдая принцип Паули и правило Гунда.
3. Определить высшую валентность элемента и указать, на каких подуровнях находятся валентные электроны.
4. Написать значение четырех квантовых чисел для всех валентных электронов атома.
5. Охарактеризовать основные свойства элемента, используя его электронную формулу.

Глава 3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

В 1969 г. ученый мир отметил юбилейную дату – столетие со дня открытия 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 выполнить ему, чтобы стала возможной и осуществимой гениальная интуитивная догадка о существовании в мире Закона периодичности свойств элементов».

В прошлом веке химия стала развиваться ускоренными темпами. Накопилось большое количество опытных данных. Возникла необходимость систематизации химических элементов. Многие ученые до Менделеева принимались за эту работу, но никто не смог открыть всеобщую связь элементов, создать стройную систему, отображающую закон развития материи. Ни одна предлагаемая система не могла удовлетворить ученых.

Д.И. Менделеев, приступая к работе, четко представил себе, какие трудности его ожидают и чем может закончиться его поиск: либо успехом, либо неудачей, как у всех его предшественников.

3.1. Три этапа работы Д.И. Менделеева над проблемой систематики химических элементов

Работу Д.И. Менделеева над вопросами систематики химических элементов можно логически разделить на три этапа:

- открытие периодического закона;
- построение периодической системы элементов;
- логические выводы, сделанные на основе закона и периодической системы.

Хотя эти этапы переплетаются друг с другом, но для правильной оценки научного подвига нашего соотечественника рассмотрим каждый из этапов отдельно.

Открытие периодического закона. Главная заслуга Д.И. Менделеева состоит в том, что он открыл фундаментальный закон природы – периодический закон (1869).

До Менделеева ни один ученый не смог обнаружить универсальной закономерности в существовании многообразия химических элементов. Ни триады И. Дёберейнера, ни октавы Дж. Ньюлендса, ни таблица Ю. Мейера не отражали фундаментальной закономерности и не могли объяснить как сходство, так и различия между отдельными элементами.

К моменту начала работы Д.И. Менделеева над систематикой элементов существовало всего 63 химических элемента. Расположив элементы в порядке возрастания атомных масс, он после длительного и глубокого анализа их свойств обнаружил универсальную закономерность, выражавшуюся в периодической повторяемости свойств через определенные интервалы элементов.

Следует отметить и тот факт, что в то время у ряда элементов неправильно были определены атомные массы, а значит элементы не могли находиться на своих законных местах, но вопреки этому Д.И. Менделеев обнаружил закономерность. Он установил, что *свойства элементов зависят от атомных масс и форма зависимости – периодическая.*

Д.И. Менделеев сформулировал открытый им закон так: «Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных масс элементов».

Построение периодической системы элементов. Периодическая система является графическим изображением периодического закона и естественным продолжением и развитием Д.И. Менделеевым идей в области систематизации химических элементов.

Создавая периодическую систему элементов, ученый руководствовался не только атомными массами элементов, но и всей совокупностью их физических и химических свойств.

Второй этап работы был наиболее сложным. Во-первых, атомные массы ряда элементов (Be, Zn, In, Th и др.) были неправильно определены. Во-вторых, еще не был открыт целый ряд элементов.

Со всеми трудностями Д.И. Менделеев успешно справился, и система была создана. Он распределил элементы на группы по сходным свойствам, исправил атомные массы и оставил места для неоткрытых элементов.

Логические выводы, сделанные на основе закона и периодической системы, заключаются в следующем:

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

Для некоторых элементов Д.И. Менделеев оставил в таблице ряд свободных мест. Так были оставлены клеточки для элементов: № 21 (скандий), № 31 (галлий), № 32 (германий), № 43 (технеций); эти элементы в течение 15 лет были открыты.

Д.И. Менделеев очень подробно описал физические и химические свойства некоторых элементов. После открытия элементов их свойства, установленные опытным путем, с удивительной точностью совпадали с предсказанными им.

Будучи убежденным в том, что периодический закон отражает объективную реальность, он незамедлительно исправил атомные массы некоторых элементов (бериллия с 13,5 на 9; индия с 76,6 на 113; урана со 120 на 240; тория со 116 на 232).

3.2. Современная формулировка периодического закона

Д.И. Менделеев прекрасно понимал, что открытый им периодический закон и составленная на его основе периодическая система элементов обладают внутренней способностью к развитию. Современная квантово-механическая теория строения атома подтвердила правильность менделеевских воззрений на периодичность свойств химических элементов. Сейчас установлено, что главной характеристикой атома любого элемента является не атомная масса, а величина положительного заряда его ядра; заряд ядра является наиболее универсальной характеристикой атома. От величины заряда ядра зависит общее число электронов в атоме и его положение в периодической системе (номер элемента в периодической системе равен величине заряда ядра; заряд ядра определяет число электронов). От заряда ядра зависят свойства элементов. В связи с этим внесены уточнения в формулировку периодического закона. Современная формулировка периодического закона следующая:

Свойства элементов, формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Эта формулировка периодического закона не противоречит формулировке, данной Д.И. Менделеевым. Она базируется на новых данных, которые придают закону и периодической системе научную обоснованность и подтверждают их правильность. Современная формулировка закона – это новый этап развития периодического закона, открытого Д.И. Менделеевым. Она легко объясняет те незначительные аномалии, которые встречаются в периодической системе (например, аргон с атомной массой 39,948 стоит впереди калия, атомная масса которого меньше и равна 39,102; теллур с атомной массой 127,60 стоит впереди йода, атомная масса которого 126,90).

3.3. Структура современной периодической системы элементов

Д.И. Менделеев постоянно совершенствовал структуру периодической системы элементов. В 1871 г. он представил второй вариант системы – так называемую короткую форму таблицы. В этом варианте уже четко были выявлены различные степени сродства между элементами. Элементы

разделены на восемь групп, номер группы равен высшей валентности, которую может иметь элемент.

Современная периодическая система элементов в общих чертах напоминает последние варианты менделеевской таблицы.

Сейчас наибольшее распространение имеют две формы периодической системы элементов: короткопериодная и длиннопериодная. 105 элементов, известных в настоящее время, расположены в таблице в порядке увеличения заряда ядер атомов. Заряд ядра определяет порядковый номер элемента в периодической системе. Ключом к разгадке периодичности свойств элементов является строение электронных оболочек атомов.

Современная периодическая система состоит из 7 периодов и 8 групп. **Периодом** называют последовательный ряд элементов, в пределах которого происходит постепенный переход от ярко выраженных металлических к ярко выраженным неметаллическим свойствам.

Например, второй период начинается типичным щелочным металлом (литием) и заканчивается двумя элементами (фтором и неоном), яркими неметаллами. Номер периода указывает на число квантовых электронных уровней в атоме и равен значению главного квантового числа n . Период начинается s -элементами и заканчивается p -элементами (s -элементами называют такие элементы, в атомах которых последние электроны заполняют s -подуровень внешнего квантового уровня; p -элементами – такие элементы, в атомах которых в последнюю очередь электроны заполняют p -подуровень внешнего уровня). Максимально в каждом периоде может быть только два s -элемента (например, Li и Be во втором периоде) и не более шести p -элементов (например, B, C, N, O, F, Ne во втором периоде).

Первые четыре периода являются малыми периодами, причем первый период содержит только два элемента (H, He). Структура электронной оболочки, определяемая квантовыми числами, разрешает атому иметь на первом квантовом уровне только один подуровень (s -подуровень) с одной s -орбиталью, а, следовательно, на одной s -орбитали может быть только два электрона с разными спинами.

Второй, третий и четвертый периоды содержат по 8 элементов (два s -элемента и шесть p -элементов). Четвертый и все последующие периоды – большие. В короткопериодной системе большие периоды сложены в два ряда, но в длиннопериодной таблице они составляют один ряд. В больших периодах между s - и p -элементами вклиниваются d -элементы. Максимальное число d -элементов в больших периодах – десять (d -элементами назы-

вают такие элементы, в атомах которых последние электроны заполняют d -подуровень предпоследнего уровня). Например, в четвертом периоде за двумя s -элементами (K, Ca) следуют десять d -элементов (от Sc до Zn). У d -элементов 4-го периода последние электроны заполняют d -подуровень 3-го квантового уровня, т.е. $3d$ -подуровень.

Шестой и седьмой периоды становятся еще длиннее. В этих периодах появляются f -элементы (f -элементами называют такие элементы, в атомах которых последние электроны заполняют f -подуровень третьего от вне уровня, т.е. предпредпоследнего уровня). Например, f -элементы шестого периода заполняют последними электронами $4f$ -подуровень. Максимальное число f -элементов в периоде – четырнадцать; f -элементы идут вслед за первым d -элементом, разбивая при этом d -подуровень на две части. Так, в шестом периоде после двух s -элементов (Cs и Ba) идет один d -элемент (№ 57, La). Затем следуют четырнадцать f -элементов (Ce – Lu), и только после них с № 72 (Hf) продолжается d -подуровень (Hf – Hg), и заканчивается шестой период шестью p -элементами (Tl – Rn). Аналогичная картина имеет место в седьмом периоде. В короткопериодной форме периодической системы f -элементы вынесены в отдельную строку и располагаются под таблицей, составляя ряд лантаноидов и ряд актиноидов.

Если внимательно рассмотреть длиннопериодную форму периодической системы, то можно заметить, что с увеличением номера периода число неметаллов в периоде уменьшается. Практически неметаллы образуют компактный «треугольник».

В этом «треугольнике» два неметалла (H и He) являются s -элементами, остальные неметаллы относятся к p -элементам. Диагональ, выделенная рамочкой, содержит элементы, отделяющие неметаллы от металлов. Некоторые ученые выделенные рамочкой элементы, т.е. элементы, лежащие на диагональной границе треугольника (B, Si, As, Te, At), иногда называют полуметаллами или полунеметаллами по причине их двойственных свойств.

Периоды								
I	-	-	-	-	-	-	-	H He
II	-	-	B	C	N	O	F	Ne
III	-	-	-	Si	P	S	Cl	Ar
IV	-	-	-	-	As	Se	Br	Kr
V	-	-	-	-	-	Te	I	Xe
VI	-	-	-	-	-	-	At	Rn

Группой называют вертикальный ряд (столбец) элементов, для которых существует идентичность свойств, т.е. группа – это совокупность элементов, сходных по своим химическим свойствам. Группа делится на под-

группы. Рассмотрим два типа деления группы на подгруппы. Каждое деление основывается на своих принципах. Первый тип деления известен еще из средней школы: каждая группа делится на главную и побочную подгруппы. В главную подгруппу каждой группы входят элементы больших и малых периодов, а в побочную – только элементы больших периодов (*d*-элементы). Так, во второй группе к главной подгруппе относятся шесть элементов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), а к побочной подгруппе – всего три элемента (Zn, Cd, Hg). По второму типу деления каждая группа делится на три подгруппы: подгруппу типических элементов и две подгруппы полных электронных аналогов.

В подгруппу *типических элементов* входят элементы малых периодов, для которых наиболее ярко выражены свойства, определяемые номером группы.

Полными электронными аналогами называют элементы, в атомах которых содержится одинаковое число электронов на внешнем и предпоследнем квантовых уровнях. Так, вторая группа делится на следующие три подгруппы:

- 1) подгруппу типических элементов – Be, Mg;
- 2) подгруппу полных электронных аналогов кальция (подгруппу кальция) – Ca, Sr, Ba, Ra;
- 3) подгруппу полных электронных аналогов цинка (подгруппу цинка) – Zn, Cd, Hg.

Особняком стоит восьмая группа. Она включает в себя пять подгрупп:

- 1) подгруппу типических элементов – He, Ne, Ar;
- 2) подгруппу полных электронных аналогов криптона (подгруппу криптона) – Kr, Xe, Rn;
- 3) подгруппу железа – Fe, Ru, Os;
- 4) подгруппу кобальта – Co, Rh, Ir;
- 5) подгруппу никеля – Ni, Pd, Pt.

В длиннопериодной таблице элементы главных подгрупп каждой группы называют просто – элементы IA-группы; элементы IIA-группы и т.д. Элементы побочных подгрупп называют элементами VB-групп: элементы IVB-группы, элементы IIIB-группы. Например: во IIA-группу входят элементы Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra, а IIIB-группа содержит элементы Zn, Cd, Hg.

3.4. Обзор закономерностей, выражаемых периодической системой элементов

Закономерность изменения основных характеристик атомов определяется рамками периодической системы элементов. Опираясь на периодический закон, периодическую систему элементов, знание электронной структуры атомов, можно достаточно точно описать свойства простых и сложных веществ. Свойства элементов в простых и сложных веществах в общем случае определяются размером атома (его радиусом) и структурой электронной оболочки.

Закономерность изменения радиусов атомов

Так как движение электрона в атоме не имеет строгой боровской траектории, а носит волновой характер, то и размер атома не имеет строго определенной границы. За радиус атома обычно принимают теоретически рассчитанные положения максимума плотности внешнего электронного облака. Такие радиусы называют орбитальными. Практически используют эффективные радиусы, которые определены из строения молекул и кристаллов. Радиусы атомов являются одной из важных характеристик элементов, так как размеры атомов определяют ряд физико-химических показателей и химическую активность элементов. Изменение атомных радиусов элементов носит периодический характер. Рассмотрим, как меняются радиусы атомов в пределах одного периода и одной группы, сделаем это на группе элементов второго периода и главной подгруппы первой группы. На рис. 3.1 показан характер (тенденция) изменения радиусов атомов элементов второго периода. Значения радиусов даны в ангстремах ($\text{\AA} = 10^{-8}\text{см}$).

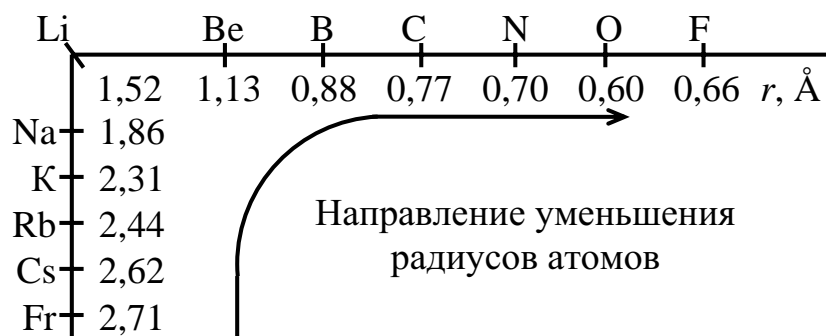


Рис. 3.1. Характер изменения радиусов атомов по периодам и группам

В периодах радиусы атомов по мере увеличения заряда ядра, т.е. от начала к концу периода, уменьшаются. Хотя в атомах элементов, находя-

щихся в одном периоде, содержится одно и то же количество электронных квантовых уровней, но по мере увеличения числа электронов происходит уменьшение радиусов атомов от начала к концу периода. Это характеризуется тем, что при увеличении заряда ядра и числа электронов усиливается кулоновское взаимодействие между электронной оболочкой и ядром, которое приводит к сжатию атома. Так, в ряду элементов второго периода от лития до фтора радиусы атомов уменьшились примерно в 2,5 раза.

В группах сверху вниз радиусы атомов увеличиваются, так как с каждым новым периодом появляется еще один квантовый уровень, который начинает заполняться электронами.

На рисунке стрелкой указана только общая тенденция изменения радиусов. Но это не значит, что в указанном направлении имеется линейная зависимость.

В рядах *d*-элементов изменения радиусов менее значительны, чем у *s*- и *p*-элементов. У *d*-элементов идет заполнение электронами *d*-подуровня предвнешнего квантового уровня и поэтому величина сжатия атома в целом меньше, чем в случае увеличения числа электронов на внешнем уровне. В ряду *d*-элементов величина сжатия радиусов атомов составляет всего около 0,3 Å (*d*-сжатие).

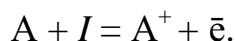
В ряду *f*-элементов величина сжатия еще меньше. Дело в том, что у *f*-элементов идет заполнение *f*-подуровня предпредпоследнего уровня и увеличение заряда ядра и числа электронов очень мало влияет на размеры атомов. Величина *f*-сжатия составляет всего 0,1 Å. Однако это незначительное изменение радиусов в ряду *f*-элементов влияет на свойства последующих элементов, и, естественно, сами *f*-элементы, имея очень близкие радиусы атомов, схожи по химическим свойствам.

Закономерность изменения энергии ионизации

Химическую активность элемента можно оценить способностью его атома терять или приобретать электроны. Способность атома отдавать электроны количественно оценивается энергией ионизации.

Энергией ионизации называется такое количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва одного электрона от нейтрального атома А.

Энергию ионизации обозначают буквой *I* и выражают в кДж/моль или эВ/атом.



Многоэлектронные атомы характеризуются несколькими энергиями ионизации: $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$, соответствующими отрыву первого, второго, третьего и т.д. электронов. При этом всегда $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$, так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заряд образующегося положительного иона, который сильнее притягивает электроны. Для характеристики химической активности элемента обычно пользуются значением первой энергии ионизации I_1 (будем обозначать ее просто I). Энергия ионизации тесно связана с размерами атома. Характер изменения энергии ионизации по периодам и группам рассмотрим на примере элементов второго периода и главной подгруппы первой группы. Результаты приведены на рис. 3.2.

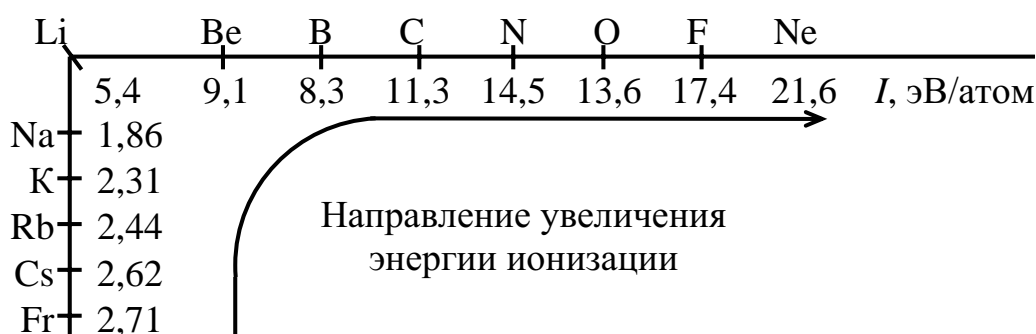


Рис. 3.2. Характер изменения энергии ионизации по периодам и группам

В периодах слева направо энергия ионизации атомов увеличивается. В группах сверху вниз – наоборот энергия ионизации уменьшается. Из рисунка видно, что направление увеличения энергии ионизации соответствует направлению уменьшения радиусов атомов. Следовательно, чем меньше радиус атома, тем труднее отрывать электрон, тем больше значение энергии ионизации.

Однако характер изменения энергии ионизации не соответствует прямой линии, но имеет периодический характер. В пределах каждого периода наблюдаются «местные» максимумы. Это связано с порядком заполнения электронами квантовых подуровней. Во втором периоде сначала электроны заполняют s -подуровень, поэтому при переходе от элемента с электроном ns^1 (Li) к элементу с электроном ns^2 (Be) энергия ионизации возрастает. Затем идет скачок вниз (уменьшение I), вызванный заполнением электронами p -подуровня, но далее энергия ионизации возрастает при переходе от элемента с np^1 -электроном (B) к элементу с np^3 -электроном (C), обусловленное заполнением подуровня по правилу Гунда (т.е. по одному

электрону на орбиталь). Затем снова скачок вниз (уменьшение I). Начинается заполнение вторыми электронами np -подуровня, и энергия ионизации снова возрастает (от кислорода к неону). Местные максимумы и минимумы на возрастающем участке кривой в пределах подуровня отражают явление внутренней периодичности. Максимумы соответствуют элементам, у которых внешние подуровни заполнены полностью ns^2 -, np^6 - или наполовину np^3 -электронами. Это свидетельствует о повышенной устойчивости таких конфигураций.

В группах (в подгруппах s - и p -элементов) сверху вниз энергия ионизации уменьшается. Это обусловлено увеличением радиусов атомов: чем больше размер атома, тем легче от него оторвать электрон, тем меньше значение энергии ионизации.

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

$$V - I_1 = 6,74 \text{ эВ/атом.}$$

$$Nb - I_1 = 6,88 \text{ эВ/атом.}$$

$$Ta - I_1 = 7,88 \text{ эВ/атом.}$$

Повышение энергии ионизации в подгруппах d -элементов вызвано эффектом проникновения электронов к ядру. Согласно квантовой теории внешние электроны проникают ближе к ядру под d -подуровень. Это приводит к повышению прочности связи внешних электронов с ядром.

Сродство к электрону и характер его изменения

Способность атома присоединять электроны может быть количественно оценена энергией, которую обозначают понятием «сродство к электрону».

Сродством к электрону называют количество энергии E , которое выделяется в результате присоединения электрона к нейтральному атому и превращением его в отрицательно заряженный ион.



Сродство к электрону выражается в тех же единицах, что и энергия ионизации (кДж/моль или эВ/атом). Однако экспериментально его определить труднее, чем энергию ионизации. Поэтому точные значения E получены лишь для небольшого числа элементов. По имеющимся данным можно сделать однозначный вывод о закономерности изменения сродства к электрону по периодам и группам.

Характер изменения рассмотрим на примере элементов второго периода, главной подгруппы седьмой группы (рис. 3.3).

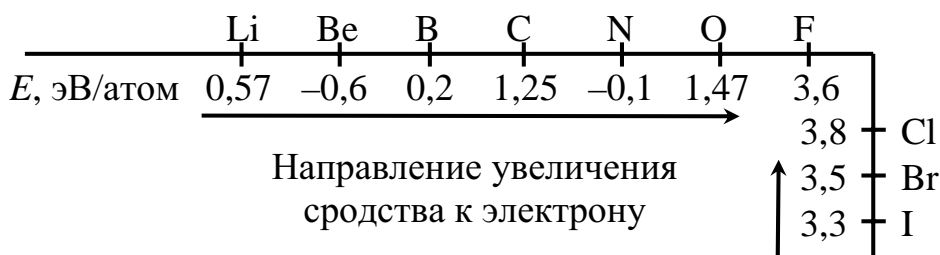


Рис. 3.3. Характер изменения сродства к электрону по периодам и группам

Из рисунка следует, что в периоде от начала к концу сродство к электрону увеличивается, а в группах увеличение идет в направлении снизу вверх. Можно сделать такой вывод: чем меньше радиус атома, тем легче к нему присоединяется электрон, тем больше высвобождается энергии и, следовательно, больше сродство к электрону. Однако монотонности в изменении сродства к электрону нет, как и не было ее в изменении энергии ионизации.

Для элементов VIIA-группы, обладающих в своих периодах наименьшими радиусами, величина сродства к электрону наибольшая. Наименьшее значение сродства к электрону и даже отрицательное значение имеет место у элементов с электронными структурами s^2 (Be, Mg, Ca), s^2p^6 (Ne, Ar, Kr) и с наполовину заполненным p -подуровнем, т.е. структурой s^2p^3 (N, P, As). Это служит дополнительным доказательством повышенной устойчивости указанных конфигураций.

Изменение сродства к электрону в ряду d -элементов покажем на примере элементов 4-го периода (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Элементы	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E, \text{эВ/атом}$	-0,40	0,15	0,65	0,85	-1,20	0,1	0,70	1,10	1,40	-0,9
Электронная конфигурация	s^2d^1	s^2d^2	s^2d^3	s^1d^5	s^2d^5	s^2d^6	s^2d^7	s^2d^8	s^1d^{10}	s^2d^{10}

Здесь тоже устойчивые конфигурации s^2d^5 , s^2d^{10} имеют отрицательное значение сродства к электрону. Принцип изменения сродства к электрону в ряду d -элементов такой же, как у ряда s - и p -элементов.

Еще раз обратимся к характеру изменения E в группах. Из данных, приведенных для галогенов, видно, что величина сродства к электрону у фтора (3,6) меньше, чем у хлора (3,8). Такую аномалию можно объяснить отталкиванием электрона в плотно заполненном $2p$ -подуровне. Такие аномалии встречаются у элементов других групп.

Изменение электроотрицательности

Для того чтобы решить, 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 называют **электроотрицательностью** (ЭО). Например, для нахождения электроотрицательности атома фтора (ЭО_F) необходимо суммировать его энергию ионизации (I_F) и сродство к электрону (E_F):

$$\text{ЭО}_F = I_F + E_F = 1736,36 + 339,74 = 2076,2 \text{ кДж/моль.}$$

Электроотрицательность измеряется в тех же единицах, что и энергия ионизации: кДж/моль или эВ/атом.

Однако для удобства применения вместо абсолютных значений электроотрицательности (кДж/моль или эВ/атом) используют значения относительной электроотрицательности (ОЭО или ϵ). За единицу относительной электроотрицательности принята электроотрицательность атома лития.

$$\text{ОЭО} = \text{ЭО}_{\text{Li}} = I_{\text{Li}} + E_{\text{Li}} = \epsilon.$$

Аналогично определены величины ОЭО всех элементов. Их значения приведены в приложении.

Характер изменения относительной электроотрицательности элементов рассмотрен на примере элементов второго периода, главной подгруппы первой группы (рис. 3.4).

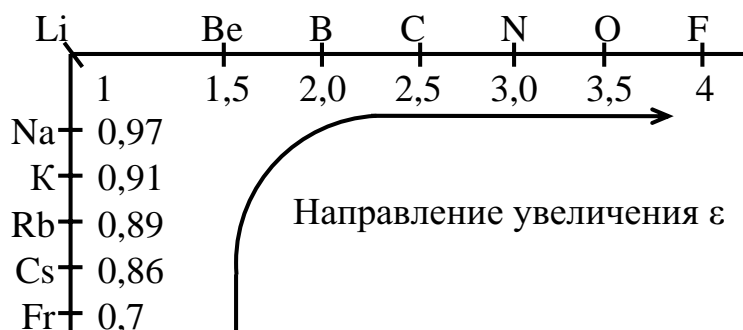


Рис. 3.4. Характер изменения относительной электроотрицательности по периодам и группам

Можно сделать следующий вывод: чем меньше радиус атома, тем больше значение электроотрицательности.

Электроотрицательностью называют свойство атома притягивать к себе электроны.

Наименьшим значением электроотрицательности обладают *s*-элементы, поэтому щелочные металлы легко отдают электроны. Их можно назвать наиболее электроположительными элементами. В противоположность щелочным металлам галогены имеют большую электроотрицательность, поэтому они легко притягивают к себе электроны и с большим трудом отдают их.

Наименьшим значением ϵ обладает Fr (0,7), а наибольшим – F (4). Понятие электроотрицательности служит также мерой относительной способности атомов в молекуле притягивать к себе электроны или оттягивать на себя электронную плотность.

По возрастающей величине относительной электроотрицательности неметаллы можно расположить в ряд (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Неметаллы	Si	At	B	Te	P	H	As	I	S	Sc	C	Br	Cl	N	O	F
ϵ	1,74	1,9	2,01	2,01	2,06	2,1	2,2	2,21	2,44	2,48	2,5	2,74	2,83	3,07	3,5	4,0

Как видно из таблицы, каждый элемент в этом ряду обладает большей электроотрицательностью, чем элемент, находящийся левее.

Характер изменения валентности элементов

Валентность элементов обеспечивается так называемыми **валентными электронами**. Валентными называются такие электроны данного элемента, которые образуют химические связи с атомами других элементов. Величина валентности атома данного элемента определяется числом неспаренных электронов, а также числом электронов, которые имеют возможность распариваться при незначительных затратах энергии.

У *s*-элементов валентными являются электроны *s*-подуровня внешнего квантового уровня. Например, у атома магния с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$ валентными являются электроны $3s^2$. Они могут распариваться с переходом одного электрона с $3s$ -подуровня на подуровень $3p$. В возбужденном состоянии электронная структура магния будет $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^1$.

У *p*-элементов валентные электроны расположены на *s*- и *p*-подуровнях внешнего квантового уровня.

Так, у атома алюминия с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ валентными являются $3s^2 3p^1$ -электроны. Причем один электрон с $3s$ -подуровня легко переходит на $3p$ -подуровень, образуется три неспаренных электрона. Поэтому алюминий – трехвалентный элемент.

У *d*-элементов валентными являются электроны, расположенные на *s*-подуровне внешнего уровня и *d*-подуровне предпоследнего квантового уровня. Например, атом титана имеет электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. Валентными для титана будут электроны $4s^2 3d^2$. В результате распаривания электронов $4s$ -подуровня получается четыре неспаренных электрона, которые и обеспечивают титану валентность IV.

У *f*-элементов валентные электроны расположены на *s*-подуровне внешнего уровня и *f*-подуровне предпредпоследнего, т.е. третьего от вне, квантового уровня.

Как правило, высшая валентность *s*- и *p*-элементов равна номеру группы, за исключением нескольких элементов второго периода (N, O, F). На примере *s*- и *p*-элементов третьего периода можно показать, что высшая валентность элемента равна номеру группы (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Номер группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
Валентные электроны в невозбужденном состоянии	$3s$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$
Расположение валентных электронов в возбужденном состоянии	$3s^1$	$3s^1 3p^1$	$3s^1 3p^2$	$3s^1 3p^3$	$3s^1 3p^3 3d^1$	$3s^1 3p^3 3d^2$	$3s^1 3p^3 3d^3$
Высшая валентность	I	II	III	IV	V	VI	VII

Так как у элементов второго периода отсутствует *d*-подуровень, то азот, кислород и фтор не могут достигать валентности, равной номеру группы. У них нет возможности распаривать электроны. У фтора максимальная валентность может быть равна единице, у кислорода – двум, а у азота – трем.

Следует сделать примечание: в данном случае разговор идет о главной (основной) валентности. Дальше будет показано, что наряду с основной валентностью атомы элементов способны проявлять и побочную ва-

лентность за счет образования дополнительных донорно-акцепторных связей.

Для большинства *d*-элементов высшая валентность может отличаться от номера группы. Валентные возможности *d*-элемента в конкретном случае определяются структурой электронной оболочки атома, *d*-элементы могут иметь минимальную валентность выше номера группы (медь, серебро) и ниже номера группы (железо, кобальт). Например, серебро, находящееся в побочной подгруппе первой группы, имеет соединения с валентностью III: Ag_2O_3 , AgCl_3 . Это выше номера группы. В то же время кобальт в соединении проявляет валентность не выше III (Co_2O_3), что ниже, чем номер группы (VIII).

С понятием валентность близко соприкасается второе понятие – степень окисления.

Степень окисления – это тот заряд, который атом имеет в ионном соединении или имел бы, если бы общая электронная пара полностью была бы смещена к более электроотрицательному элементу в ковалентном соединении. Следовательно, степень окисления в отличие от валентности характеризуется не только величиной, но и зарядом «+» или «-». Валентность имеет только величину и не имеет знака. Например, в сульфате натрия $\text{Na}_2\text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4^{\text{II}}$ валентность натрия, серы и кислорода равна соответственно I, VI, II. А степень окисления будет: у натрия +1, серы +6, кислорода -2. Валентность и степень окисления по величине не всегда совпадают. Так, в следующих соединениях CH_4 , CH_3OH , HCOH , HCOOH валентность углерода везде равна IV, а степень окисления -4, -2, 0, +2 соответственно.

Для определения валентности элементов в соединениях следует использовать не только положение элемента в определенной группе в периодической системе, но и валентность так называемых эталонных элементов. К эталонным элементам относят такие, которые всегда имеют одинаковые значения валентности. Среди них: водород H (I), калий K (I), кислород O (II), натрий Na (I), магний Mg (II), алюминий Al (III), фтор F (I).

Что касается степени окисления, то эти элементы могут служить эталоном для определения степени окисления других элементов в соединениях.

K^+ , Na^+ (+1), H^+ (+1) (за исключением гидридов);

Mg^{+2} , Ca^{+2} (+2), F^{-1} (-1);

Al^{+3} (+3), Cl^{-1} (-1) (за исключением соединений с кислородом и фтором);

O^{-2} (-2) (за исключением соединений с фтором).

Характер изменения восстановительных и окислительных свойств элементов

Если в химических реакциях элемент отдает электроны и повышает степень окисления, то он проявляет восстановительные свойства. Наоборот, в случае присоединения элементом электронов и понижении степени окисления элемент проявляет окислительные свойства. Восстановительные и окислительные свойства элементов зависят от радиусов атомов. Чем меньше радиус атома, тем труднее элемент отдает электроны и слабее проявляет восстановительные свойства. В этом случае у элемента активнее будут проявляться окислительные свойства. В периодах слева направо восстановительные свойства элементов уменьшаются, а окислительные – увеличиваются. В группах сверху вниз увеличиваются восстановительные свойства и уменьшаются окислительные (рис. 3.5).

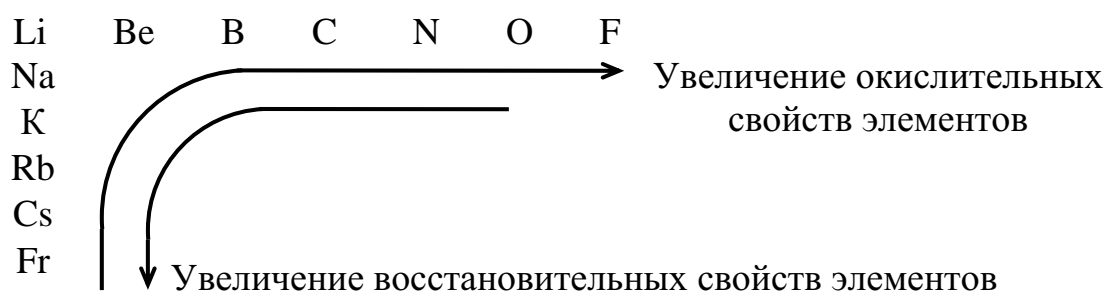
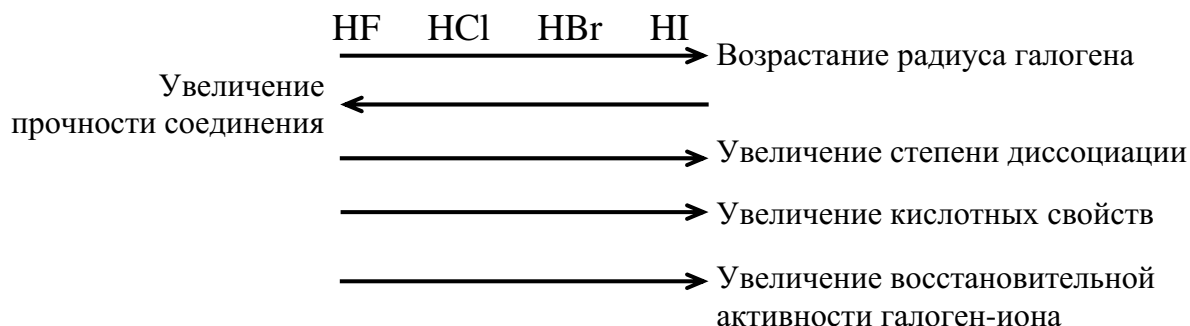


Рис. 3.5. Характер изменения по периодам и группам окислительных и восстановительных свойств элементов

Характер изменения свойств одновалентных соединений

Поместим в ряд одновалентные соединения галогенов – галогенводороды и рассмотрим, как изменяются их свойства (устойчивость соединений, степень диссоциации, сила кислоты, восстановительные свойства) в пределах главной подгруппы VII группы. Обнаруживается четкая закономерность, как и для простых элементов.



Так, в направлении от фтора к йоду идет возрастание радиусов атомов, следовательно, в этом направлении уменьшается прочность соединений. Чем больше радиус галогенов, тем менее прочно с ним связан водород. Сравним энергии Гиббса образования нескольких молекул (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Молекулы	HF	HCl	HBr
$\Delta G_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	-273	-95	-53

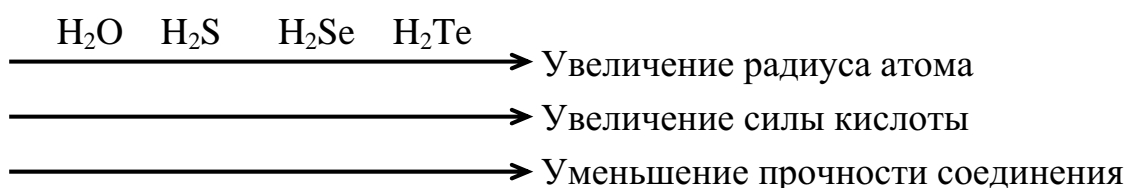
Наиболее отрицательное значение энергии Гиббса образования имеет молекула HF, следовательно, она самая прочная. При переходе от HF к HBr $\Delta G_{\text{обр}}^0$ уменьшилась более чем в 5 раз. Соответственно прочность молекул резко падает. Растворы галогенводородов в воде являются кислотами. При переходе от HF к HI (табл. 3.5) увеличивается степень диссоциации кислоты, усиливаются кислотные свойства галогенводородной кислоты (сила кислоты определяется концентрацией ионов H^+ , вернее ионов гидроксония H_3O^+).

Таблица 3.5

Кислота	HF	HCl	HBr	HI
Степень диссоциации α , %	7	78	89	90

В направлении от фтора к йоду увеличивается восстановительная способность галоген-иона. Так, HI легко восстанавливает KMnO_4 до двухвалентного состояния марганца (Mn^{2+}). Очень трудно HCl восстанавливает марганец, а HF вообще не в состоянии восстановить его из перманганата калия.

Аналогично можно продемонстрировать изменение свойств однотипных соединений элементов шестой группы.



3.5. Закон Мозли

Помещая в рентгеновскую трубку один за другим химические элементы и исследуя рентгеновские спектры этих элементов, английский ученый Г. Мозли в 1913 г. обнаружил, что с увеличением порядкового номера элемента одни и те же линии спектра смещаются в сторону уменьшения длин волн. При этом рентгеновское излучение не зависит от того, в каком виде находится данный элемент – в виде простого вещества или соединения.

Опираясь на экспериментальные данные, Г. Мозли установил, что частота колебаний рентгеновских лучей, испускаемых химическими элементами, линейно связана с порядковыми номерами атомов элементов. Он сформулировал следующий закон, который сейчас называют его именем: *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:

$$\sqrt{1/\lambda} = a(Z - b).$$

Здесь λ – выбранная длина спектра элемента; Z – порядковый номер элемента в периодической системе; a и b – коэффициенты (a – переменный коэффициент, который для каждой линии спектра имеет свое значение; b – постоянная экранирования, указывающая на уменьшение величины заряда ядра, к которому притягивается электрон, т.е. b учитывает число квантовых электронных уровней).

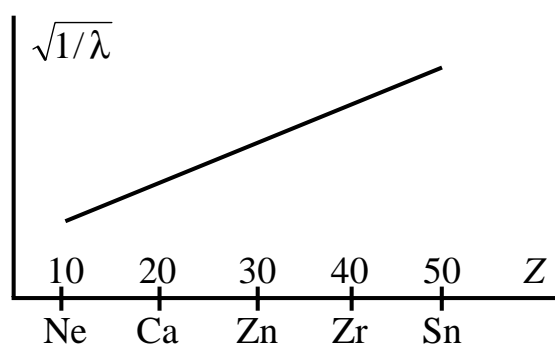


Рис. 3.6. Зависимость длины волны рентгеновского спектра от порядкового номера элемента

Графически закон Мозли имеет вид, изображенный на рис. 3.6.

Большое значение закона Мозли заключалось в том, что непосредственно из опыта можно было найти порядковые номера элементов и доказать, что они точно соответствуют номерам элементов в периодической системе Д.И. Менделеева.

Таблица атомных номеров Г. Мозли, составленная в 1914 г., точно совпадала с таблицей Д.И. Менделеева. В ней тоже были пустые места, как в таблице Д.И. Менделеева, соответствующие неизвестным в то время элементам.

Для неизвестных элементов Г. Мозли точно указал строение характеристических рентгеновских спектров, что привело к открытию в скором времени двух неизвестных элементов: гафния (№ 72) и рения (№ 75).

Вопросы для самоконтроля

1. Дать формулировку периодического закона.
2. Чем отличается современная формулировка периодического закона от формулировки, предложенной Д.И. Менделеевым?
3. Какие логические выводы сделал Д.И. Менделеев на основе периодического закона и периодической системы элементов?
4. Что называют периодом?
5. Что называют группой в периодической системе элементов?
6. На какие подгруппы делятся группы? Привести пример.
7. Дать определение понятий «типические элементы», «полные электронные аналоги».
8. Как изменяются радиусы атомов по периодам и группам?
9. Что такое энергия ионизации?
10. Как изменяется по периодам и группам энергия ионизации?
11. Что такое сродство к электрону?
12. Как изменяется по периодам и группам сродство к электрону?
13. Что характеризует электроотрицательность?
14. Как изменяется по периодам и группам относительная электроотрицательность?
15. Дать определение понятий «валентность», «степень окисления».
16. Как изменяется по периодам и группам восстановительные и окислительные свойства элементов?
17. Дать формулировку закона Мозли, его математическое выражение и графическое изображение.

Задания для контрольной работы

- I. а) Перечислите типические элементы первой группы периодической системы.
б) Определите, у каких элементов: титана, циркония или ванадия – радиус атома больше. Почему?
в) Определите высшую валентность фтора.

- II. а) Перечислите типические элементы второй группы периодической системы.
- б) Определите, у каких элементов: титана, циркония или ванадия – больше энергия ионизации. Почему?
- в) Определите высшую валентность хлора.
- III. а) Перечислите типические элементы третьей группы периодической системы.
- б) Определите, у каких элементов: титана, циркония или ванадия – больше сродство к электрону.
- в) Определите высшую валентность брома.
- IV. а) Перечислите типические элементы четвертой группы периодической системы.
- б) Определите, у каких элементов: титана, циркония или ванадия – больше значение относительной электроотрицательности. Почему?
- в) Определите высшую валентность йода.
- V. а) Перечислите типические элементы пятой группы периодической системы.
- б) Определите, у каких элементов: иттрия, скандия или циркония – больше радиус атома. Почему?
- в) Определите высшую валентность кислорода.

Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Свойства химических соединений зависят от состава молекул, их строения и вида связи между атомами.

Молекулой называют устойчивое образование (систему) из двух и более атомов. Совокупность сил, удерживающих атомы в молекулах, называют химической связью. Прежде чем рассматривать характеристику химической связи, выясним природу сил, обуславливающую взаимодействие атомов и образование молекул.

4.1. Основные принципы взаимодействия атомов

Взаимодействие между атомами происходит через поле. Основным полем является электрическое (электростатическое), так как гравитацион-

ное и магнитное поля в этом случае ничтожно малы. Рассмотрим частный случай: взаимодействие двух атомов водорода и образование молекулы водорода. Такое взаимодействие показано на рис. 4.1.

Когда атомы удалены друг от друга на большое расстояние, то силы, действующие между ними, равны нулю. При сближении двух атомов водорода между ними возникают два вида сил.

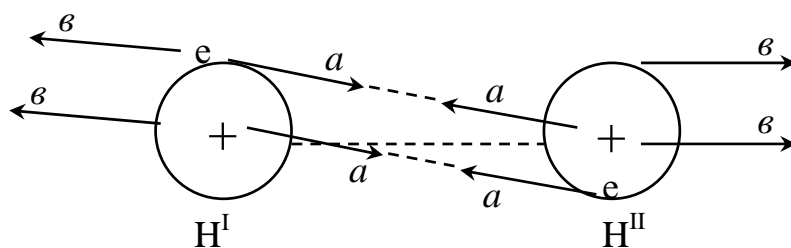


Рис. 4.1. Возникновение сил притяжения «а» и сил отталкивания «в» при сближении двух атомов водорода

Между электронной оболочкой первого водорода H^I и ядром второго водорода H^{II} и между ядром H^I и оболочкой H^{II} возникают силы притяжения. Их обозначим буквой a . В результате притяжения двух атомов водорода энергия между ними (энергия системы из двух атомов) начинает уменьшаться. На энергетической диаграмме (рис. 4.2) это уменьшение энергии показано кривой a . Но наряду с притяжением между двумя атомами водорода возникают силы отталкивания, обусловленные отталкиванием между одноименно заряженными ядрами обоих атомов водорода, так и между электронными оболочками. Эти силы отталкивания на рис. 4.1 показаны стрелками и обозначены буквой v . В результате сил отталкивания энергия системы H_2 будет возрастать. На рис. 4.2 увеличение энергии системы, вызванное силами отталкивания, показано кривой b .

Для получения реальной обобществленной картины изменения энергии системы необходимо суммировать силы притяжения a и силы отталкивания b , т.е. сложить кривую a и кривую b . При складывании сил a с силами b получаем результирующую силу p .

На рис. 4.2 результирующая сила даст новую кривую p , показывающую характер изменения энергии системы H_2 в процессе сближения двух атомов водорода. На этой кривой имеется впадина (r_0), которую обычно называют потенциальной ямой. После точки r_0 кривая p резко идет вверх, т.е. энергия системы начинает стремительно возрастать. Притяжение двух

атомов водорода заканчивается, когда между ними имеется расстояние r_c , соответствующее минимальному значению энергии. Расстояние r_c – это расстояние между двумя центрами двух атомов в молекуле, его называют длиной связи.

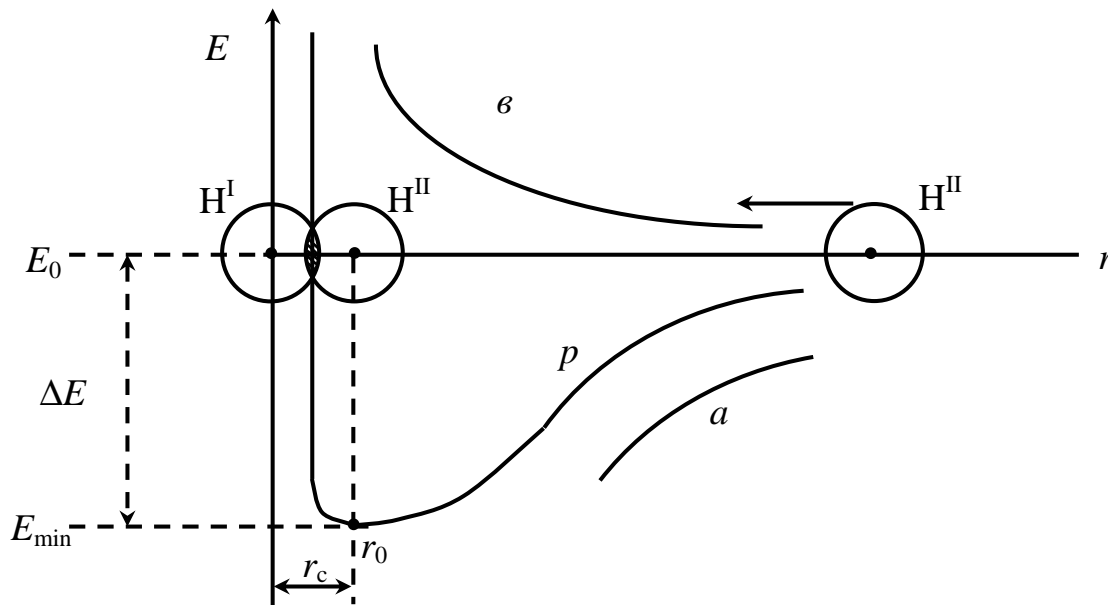


Рис. 4.2. Изменение потенциальной энергии системы H_2 при сближении двух атомов

Из рис. 4.3 видно, что расстояние r_c меньше, чем сумма двух радиусов атомов водорода $2R$. Следовательно, в системе двух атомов водорода, т.е. в

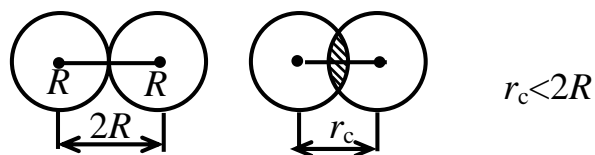


Рис. 4.3. Перекрывание орбиталей в молекуле водорода

молекуле водорода, произошло перекрывание электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Минимальному расстоянию между ядрами атомов водорода в молекуле H_2 (r_c) соответствует и минимальное значение энергии

E_{\min} . В процессе сближения двух атомов водорода происходит уменьшение энергии системы на величину ΔE . Эта величина может считаться энергией химической связи $\Delta E = E_{\text{св}}$, так как для разрушения молекулы водорода на отдельные атомы необходимо затратить такое же количество энергии.

Из рассмотренного видно, что химическая связь основана на электрическом взаимодействии атомов. Следовательно, природа химической связи носит электростатический характер. В том случае, когда в результате обра-

зования молекулы происходит перекрывание электронных оболочек взаимодействующих атомов (молекула H_2 и др.), на электрические силы химической связи накладываются силы квантового характера, обусловленные увеличением электронной плотности в области перекрывания электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Основными характеристиками связи являются энергия связи $E_{св}$ и длина связи r_c .

Для многоэлектронных атомов и при взаимодействии не двух, а более атомов кривая p не всегда имеет такой вид, как для одноэлектронных атомов. В этом случае 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, а взаимодействие атомов и образование молекулы тоже химическая реакция, заряд ядра атома не меняется и устойчивыми остаются внутриэлектронные уровни, то химическая связь образуется, как правило, посредством так называемых валентных электронов – электронов, принимающих участие в образовании связи. Из сказанного видно, что природа химической связи едина, имеет электрическое происхождение. Однако сама химическая связь в зависимости от характера соединения атомов друг с другом, расположения валентных электронов в веществе бывает различных типов.

4.2. Типы химической связи

Все виды химической связи можно разделить на три группы:

- валентные,
- дополнительные,
- металлические.

К валентным связям относят ковалентную и ионную. Эти связи определяют валентность атомов в соединениях. В группу дополнительных связей входят донорно-акцепторная и водородная связи. Эти типы связей приводят к образованию более сложных молекул из простых или к укреплению прочности молекулы за счет образования дополнительных внутримолекулярных связей без изменения валентности атомов.

Металлическая связь стоит особняком, она встречается в твердых металлах и их сплавах.

Все типы связей можно объединить в такую схему:



4.2.1. Ковалентная связь

В том случае, когда при взаимодействии двух атомов происходит перекрывание электронных оболочек (как в молекуле водорода), химическая связь обеспечивается суммарными электрическими и квантовыми силами. Такая химическая связь называется ковалентной.

Для описания ковалентной связи применяют два метода: метод валентных связей (метод ВС) и метод молекулярных орбиталей (метод МО). Каждый из этих методов дополняет друг друга. Если метод ВС хорошо объясняет полярность связи, насыщенность, направленность и геометрическую конфигурацию молекул, то метод МО более полно объясняет такие особенности молекул, как их магнитные свойства, спектральные характеристики и др.

Метод валентных связей

Этот метод базируется на двух идеях:

1) Химическая ковалентная связь возникает в результате перекрывания валентных орбиталей взаимодействующих атомов. Каждая область перекрывания дает одну ковалентную связь. Получающаяся связь является двухцентровой, так как обобществленная электронная пара обслуживает центры (ядра) обоих атомов.

2) Молекула, образованная посредством такой связи, представляет собой конфигурацию, состоящую из двух практически неизменных фиксированных бстовов. Под атомным бстововом подразумевают ту основную

часть атома, которая не принимает участия в образовании связи (т.е. атом без валентных электронов).

Полярность связи. Метод валентных связей хорошо и наглядно демонстрирует полярность ковалентной связи. **Неполярная** ковалентная связь получается тогда, когда область перекрывания валентных орбиталей находится на одинаковом расстоянии от центров взаимодействующих атомов. Примером может служить связь в молекулах H_2 и Cl_2 (рис. 4.4).

В обеих молекулах область перекрывания двух s -орбиталей (H_2) и двух p -орбиталей (Cl_2) находится на одинаковых расстояниях от центров атомов водорода и хлора (т.е. $a = b$).

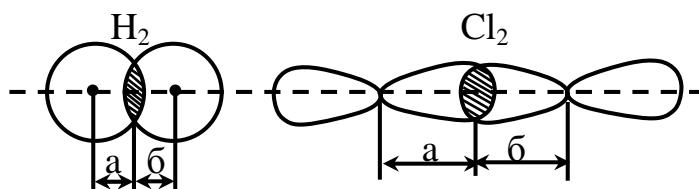


Рис. 4.4. Неполярная связь

Графически молекулы с неполярной ковалентной связью обозначаются кружочком, в котором положительная и отрицательная полоса совпадают (рис. 4.5).

Такая связь образовывается между атомами одного и того же элемента (водорода, кислорода, азота) или атомами различных элементов, но с одинаковыми значениями электроотрицательности. Например, связь между бором и теллуrom практически неполярна, так как у обоих элементов одинаковое значение относительной электроотрицательности (2,01).

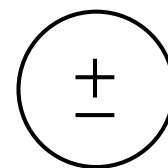


Рис. 4.5. Модель неполярных молекул

Полярная ковалентная связь образуется между атомами с различной электроотрицательностью. В этом случае область перекрывания взаимодействующих атомов смещается в сторону атома с большим значением электроотрицательности.

Такой, например, является связь между атомами в молекулах HCl , CO . В молекуле $H-Cl$ (рис. 4.6) электроотрицательность элементов разная ($E_H = 2,1$; $E_{Cl} = 2,83$). Так как электроотрицательность хлора больше, то область перекрывания смещена в сторону. Аналогично в молекуле CO ($E_C = 2,5$; $E_O = 3,5$) область перекрывания смещена в сторону более электроотрицательного кислорода.

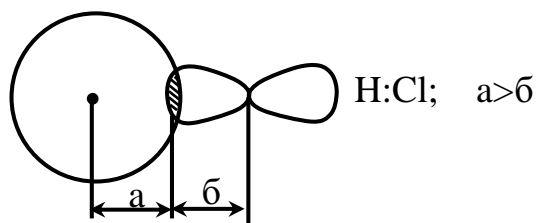


Рис. 4.6. Полярная связь

В молекулах с полярной ковалентной связью центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, в молекуле образуются два полюса: положительный и отрицательный. Такие молекулы называют дипольными (диполями).

Диполем называют систему из двух равных по величине, но противоположных по знаку электрических зарядов (q), расположенных на некотором расстоянии (l) друг от друга, называемом длиной диполя.

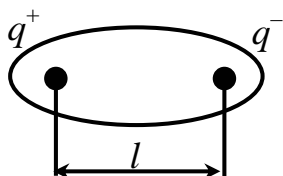


Рис. 4.7. Схема дипольной молекулы

Графически дипольная молекула изображается так, как показано на рис. 4.7.

Степень полярности дипольных молекул характеризуется дипольным моментом $\mu = ql$.

Сделаем оценку величины дипольного момента полярной ковалентной связи. Рассмотрим крайний случай. Если бы область перекрывания (общая электронная пара) полностью сместилась к более электроотрицательному элементу, то заряд диполя q стал бы равен величине заряда электрона $q = e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.ст.ед. ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). При средней длине диполя $l = 10^{-8}$ см величина дипольного момента следующая:

$$\mu = ql = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-8} \text{ эл.ст.ед.} \cdot \text{см} = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ эл.ст.ед.} \cdot \text{см.}$$

Величину $4,8 \cdot 10^{-18}$ эл.ст.ед. · см принимают за единицу измерения дипольных моментов, названную дебаем (Д).

$$1\text{Д} = 4,8 \cdot 10^{-18} \text{ эл.ст.ед.} \cdot \text{см.}$$

В системе единиц СИ $1\text{Д} = 0,33 \cdot 10^{-29}$ Кл · м. Следовательно, в нашем случае $\mu = 4,8\text{Д}$.

Для полярной ковалентной связи величина дипольного момента лежит в интервале:

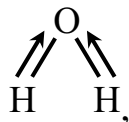
$$0 < \mu < 4,8\text{Д}$$

Например, дипольный момент молекулы СО равен 2,7 Д ($\mu_{\text{CO}} = 2,7\text{Д}$).

В случае полярной ковалентной связи (смещение электронной плотности к более электроотрицательному элементу) оба атома приобретают частичные заряды, обычно называемые эффективными. Например, в молекуле HF эффективный заряд водорода +0,43, фтора -0,43 ($\text{H}^{+0,43} - \text{F}^{-0,43}$). В молекуле иодида водорода эффективные заряды значительно меньше ($\text{H}^{+0,05} - \text{I}^{-0,05}$). Следовательно, связь в молекуле HI близка к неполярной. Действительно, для этой пары атомов $\Delta\epsilon = 2,21 - 2,1 = 0,11$. Приведем значения дипольных моментов некоторых полярных молекул в дебаях:

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

Чем больше дипольный момент, тем сильнее выражена полярность молекулы. Дипольный момент имеет направление, а поэтому для сложных молекул дипольный момент складывается как векторная сумма отдельных связей. Так как в молекуле H_2O связи находятся под углом



полярность каждой связи $\text{O}-\text{H}$ составляет 1,51 Д. Дипольный момент молекулы H_2O : $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84$ Д (векторная сумма двух связей $\text{O}-\text{H}$).

Возможны такие случаи, когда отдельные связи в молекуле полярные, а дипольный момент молекулы равен нулю, например в CO_2 . Молекула CO_2 линейная ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Каждая связь $\text{C}=\text{O}$ полярная (2,7 Д), но дипольные моменты связей направлены в противоположные стороны ($\text{O}=\text{C}=\overset{\leftarrow}{\text{O}}$), и суммарный дипольный момент равен нулю.

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

σ - и π -связи. Насыщаемость связи

В зависимости от способа перекрывания валентных орбиталей взаимодействующих атомов различают ковалентные σ - и π -связи.

σ -связью называют такую ковалентную связь, для которой область перекрывания находится на линии, связывающей центры взаимодействующих атомов, например в молекулах H_2 , HCl (рис. 4.8).

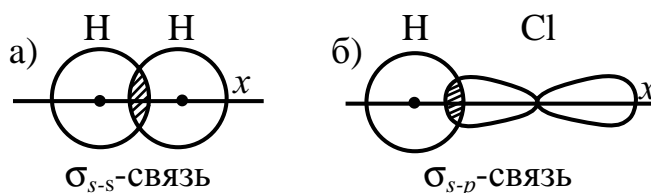


Рис. 4.8. Ковалентная σ -связь:
а – молекула H_2 ; б – молекула HCl

В обоих случаях область перекрывания лежит на линии x , проходящей через центры атомов.

π -связь – это такая ковалентная связь, для которой область перекрывания располагается в плоскости, перпендикулярной линии, связывающей центры взаимодействующих атомов.

Рассмотрим молекулу кислорода O_2 . Каждый атом кислорода имеет на внешнем квантовом уровне два неспаренных электрона, занимающих p -орбитали, например p_x - и p_y -орбитали (рис. 4.9).

При взаимодействии друг с другом двух атомов кислорода происходит перекрывание попарно двух p_x -орбиталей и двух p_y -орбиталей. Причем область перекрывания p_x -орбиталей находится на линии, связывающей центры двух атомов. При этом образуется $\sigma_{p_x-p_x}$ -связь. Область перекрывания двух p_y -орбиталей лежит в плоскости $(x - y)$, т.е. в плоскости, перпендикулярной линии, связывающей центры атомов кислорода. Это показано на рис. 4.10.

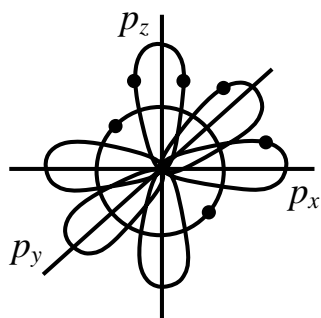


Рис. 4.9. Орбитали атома кислорода

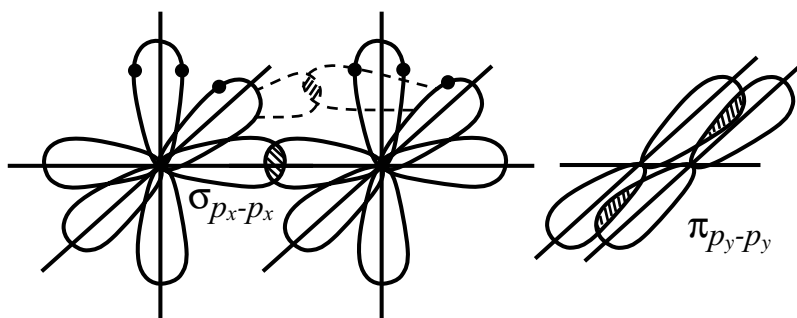
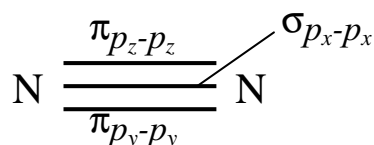


Рис. 4.10. Образование σ - и π -связей в молекуле O_2

В молекуле N_2 образуются две π -связи. Наряду с $\sigma_{p_x-p_x}$ -связью и $\pi_{p_y-p_y}$ -связью образуется вторая $\pi_{p_z-p_z}$ -связь в результате перекрывания π_{p_z} -орбиталей обоих атомов азота, имеющих тоже по одному неспаренному электрону с противоположными спинами.



Связь π вторичная после σ -связи. Она образуется в том случае, когда уже имеется σ -связь. Отдельно π -связь между двумя атомами не существует. Как дополнительная, она менее прочная, чем σ -связь. Возможность образования π -связи обеспечивает насыщенность ковалентной связи и приводит к тому, что между двумя атомами могут быть не только одинарные, но и двойные, и тройные связи.

Гибридизация связи. Направленность связи. Геометрическая конфигурация молекул

Валентными являются электроны не только одного подуровня, орбитали которых имеют одинаковую форму, но и разных подуровней с раз-

личной конфигурацией электронных облаков. Например, атомы бария и углерода имеют валентные электроны, находящиеся на $2s$ - и $2p$ -подуровнях (бор – $2s^2 2p^1$; углерод – $2s^2 2p^2$). В образовании связи принимают участие одновременно s - и p -электронные облака, имеющие различные конфигурации. Следовательно, должны образовываться разные по прочности химические связи, так как при взаимодействии с другими одинаковыми атомами полнота перекрытия будет разной.

Рассмотрим образование молекулы CH_4 . В возбужденном состоянии у атома углерода валентные электроны располагаются на $2s^1 2p^3$ -орбиталях, т.е. по одному на каждой (рис. 4.11).

При взаимодействии атома углерода с водородом образуются четыре ковалентных связи. Перекрытие электронных облаков водорода с p -облаками углерода происходит по направлениям p -облаков, а s -облако углерода с s -облаком водорода может перекрываться в любом месте, так как все направления равноценны. При этом площадь перекрытия s -облака у углерода с водородом будет отличаться от площади перекрытия p -облаков. Таким образом, в молекуле CH_4 один атом водорода будет иметь иную прочность связи, чем остальные три, чего практически не бывает. Все четыре атома водорода в молекуле метана неразличимы, имеют одинаковую энергию связи. Следовательно, все четыре облака в возбужденном атоме углерода имеют одинаковую форму и плотность. Эта идея привела к возникновению теории гибридизации.

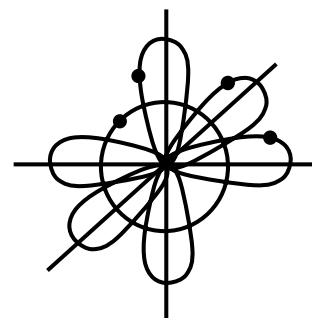


Рис. 4.11. Расположение валентных электронов в возбужденном атоме углерода

В основе теории гибридизации лежит идея преобразования электронных облаков центрального атома перед его взаимодействием с другими атомами. В результате такой перестройки электронные облака центрального атома, разные по форме и плотности, преобразуются в новые (гибридные) облака одинаковой формы и плотности.

Так, у атома углерода в результате перестройки s -облако за счет своей плотности и частично плотности p -облаков приобретает форму односторонней гантели. Аналогично все p -облака за счет своей плотности и остаточной плотности s -облака становятся такими же по форме и плотности (рис. 4.12).

В данном преобразовании участвуют одно s -облако и три p -облака, поэтому такая перестройка называется sp -гибридизацией. Как видно из

рис. 4.12 в результате гибридизации не только изменяется форма облаков, изменяются их взаимное расположение, углы между новыми (гибридными) орбиталями. Гибридное состояние атома приобретает своеобразную геометрическую структуру молекулы.

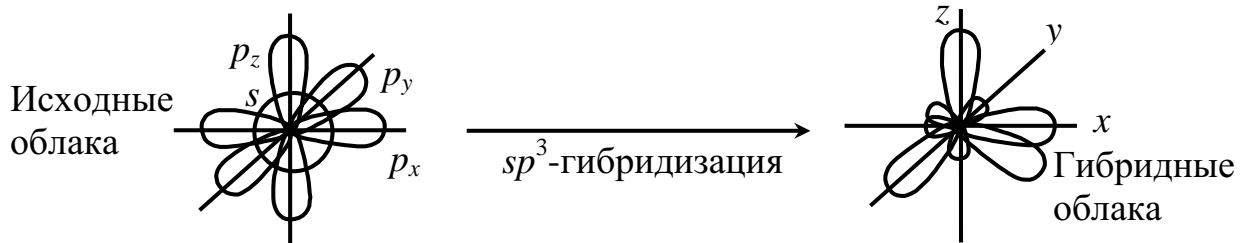


Рис. 4.12. Перестройка s - и p -электронных облаков атома углерода (sp^3 -гибридизация)

После гибридизации атом углерода получил четыре гибридных sp -облака. При взаимодействии с водородом образуются четыре одинаковых σ_{sp} -гибридных связи (рис. 4.13).

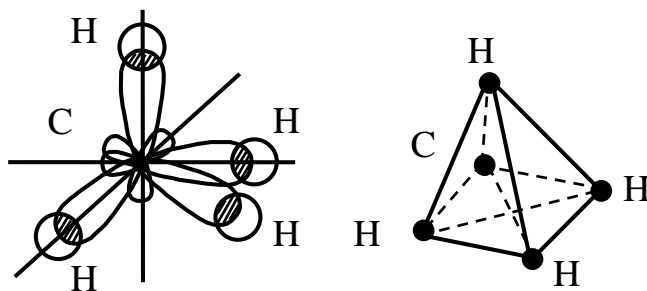


Рис. 4.13. Конфигурация молекулы CH_4

Молекула CH_4 приобретает конфигурацию тетраэдра.

Так как гибридные облака имеют большую вытянутость в одну сторону от ядра, чем в другую, то химическая связь, образованная гибридными облаками, более прочна, чем связь, образованная отдельными облаками, например s - и p -облаками.

Гибридизация связана с энергетическим выигрышем в результате образования более прочных связей и более симметричного распределения электронной плотности в молекуле.

Рассмотрим другие типы гибридизации. При sp -гибридизации в преобразование участвуют одно s - и одно p -облако и гибридные sp -облака становятся линейно расположенными (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Расположение гибридных атомов при sp -гибридизации

При sp -гибридизации молекулы имеют линейную конфигурацию. Например, молекула $BeCl_2$ ($Cl-Be-Cl$).

При, sp^2 -гибридизации перестройка электронных облаков происходит за счет одного s -облака и двух p -облаков, расположенных друг относительно друга под углом 120° (рис. 4.15); sp^2 -гибридизация дает треугольную конфигурацию молекул. Такую конфигурацию имеет, например, молекула BCl_3 :

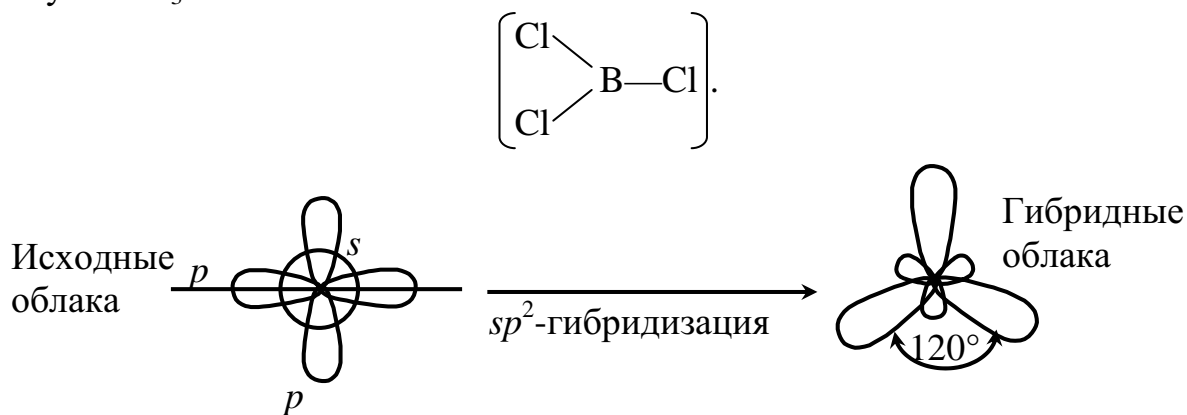


Рис. 4.15. Расположение электронных оболочек при sp^2 -гибридизации

Рассмотрим молекулы NH_3 и H_2O . В молекуле NH_3 электронные облака центрального атома азота гибридизованы. Тип гибридизации sp^3 . Однако во взаимодействие вступили только три гибридных орбитали, содержащие по одному электрону. На четвертой гибридной орбитали находятся два электрона, и поэтому она во взаимодействии с водородом не участвует. Хотя азот имеет sp^3 -гибридное состояние, но конфигурация молекул не тетраэдрическая, а пирамидальная, образованная как бы за счет p^3 -гибридных облаков (рис. 4.16).

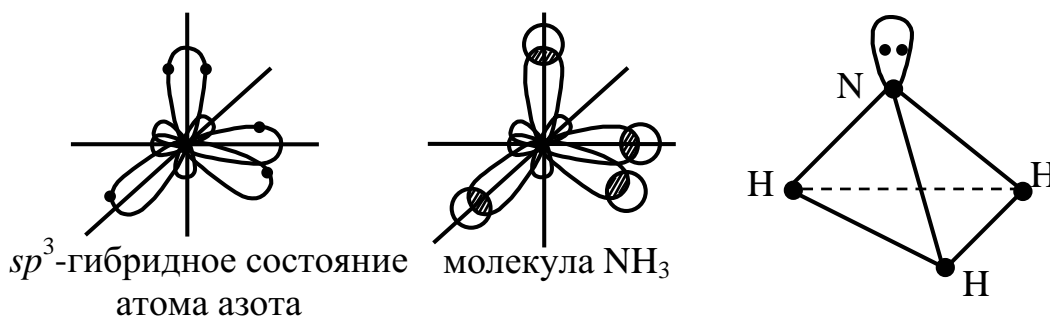


Рис. 4.16. sp^3 -гибридизация азота и пирамидальная конфигурация молекулы NH_3

В молекуле H_2O атом кислорода находится в sp^3 -гибридном состоянии. Но на двух гибридных орбиталях содержится по два электрона, и только две остальных, имеющих по одному электрону, вступают во взаимодействие с водородом. Получается следующая картина: при sp^3 -гибрид-

ном состоянии электронных облаков атома кислорода молекула воды имеет угловую конфигурацию, образованную только за счет гибридных атомов (рис. 4. 17).

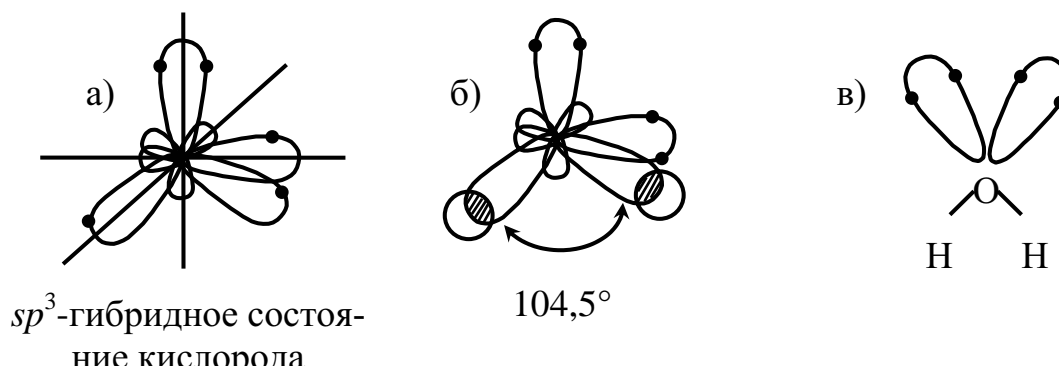


Рис. 4.17. sp^3 -гибридное состояние кислорода (а); конфигурация молекулы H_2O (б, в)

Зависимость пространственных конфигураций молекул от типа гибридизации дана в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Тип гибридизации	Конфигурация молекул	Примеры
sp	Линейная	$BeCl_2$, $ZnCl_2$
sp^2	Треугольная	$BeCl_3$, BF_3
sp^3	Тетраэдрическая	CH_4 , NH_4^+
sp^3 (только p^2 занята)	Угловая	H_2O , H_2S
sp^3 (только p^3 занята)	Пирамидальная	SbH_3 , NH_3
sp^2d	Квадратная	PCl_4^{2-}
sp^3d	Бипирамидальная	$PtCl_5$
sp^3d^2	Октаэдрическая	SF_6

Метод молекулярных орбиталей

К сожалению, метод валентных связей, имеющий хорошую наглядность, не смог объяснить ряд особенностей отдельных молекул и устойчивость частиц. Так, метод ВС не мог объяснить, почему в молекуле O_2 остаются неиспользованными два электрона и молекула обладает магнитными свойствами, почему существуют и являются достаточно устойчивыми ионы H_2^- , Ne_2^+ , O_2^+ и др.? Ответ на многие “почему” был получен после введения в теорию химической связи метода молекулярных орбиталей (метода МО).

Метод молекулярных орбиталей базируется на следующих положениях:

- Электроны в молекулах находятся на молекулярных орбиталях, а у атома – на атомных.
- Молекулярные орбитали получаются при складывании атомных орбиталей.
- Из двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали, одна из которых имеет более низкую энергию.
- Орбиталь с более низкой энергией называется связывающей, а с более высокой – разрыхляющей.
- Образуются как σ -, так и π -молекулярные орбитали.
- Распределение электронов по молекулярным орбиталям происходит в соответствии с теми же принципами, что и по атомным: принципом наименьшей энергии, принципом Паули и правилом Гунда.

При взаимодействии двух s -атомных образуются две молекулярные орбитали: $\sigma_s^{св}$ и $\sigma_s^{раз}$ (рис. 4.18).

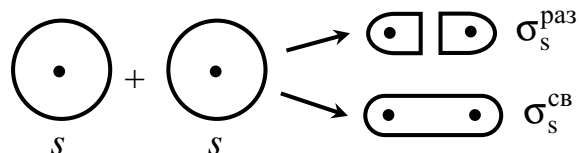


Рис. 4.18. Схема образования σ_s -молекулярных орбиталей

P -атомные орбитали в зависимости от способа взаимодействия способны образовывать два типа молекулярных орбиталей: σ_{px} -МО и $\pi_{py(pz)}$ -МО (рис. 4.19 и 4.20).

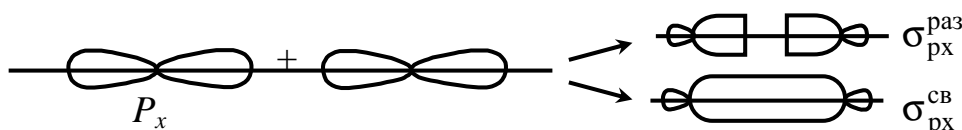


Рис. 4.19. Схема образования σ_{px} -МО

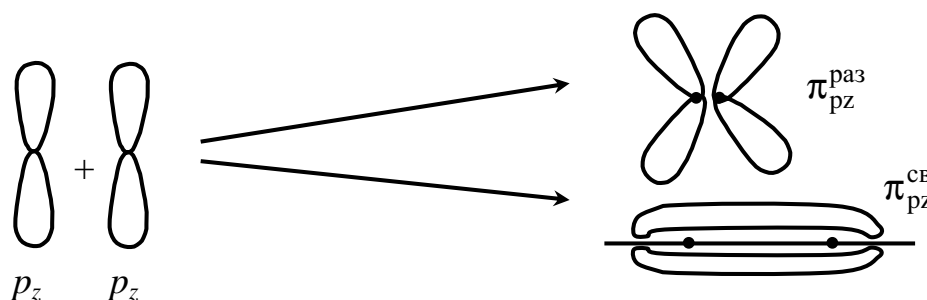


Рис. 4.20. Схема образования π_{pz} -МО

Рассмотрим с позиции метода МО несколько молекул.

Молекула H_2 . У каждого атома водорода имеется на атомных орбиталях по одному s -электрону. При взаимодействии водородов атомные орби-

тали объединяются и образуют, как видно из рис. 4.18, две молекулярные орбитали: σ_s^{CB} и $\sigma_s^{\text{раз}}$. Диаграмма взаимного расположения связующих и разрыхляющих молекулярных орбиталей показана на рис. 4.21.

По принципу наименьшей энергии и принципу Паули оба электрона располагаются на σ_s^{CB} -орбитали. Орбиталь $\sigma_s^{\text{раз}}$ остается свободной.

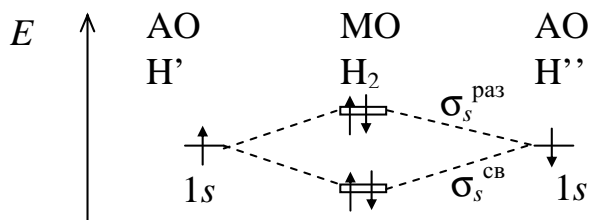


Рис. 4.21. Энергетическая диаграмма молекулы H_2

Метод МО позволяет оценивать прочность химической связи путем расчета кратности связи. Кратность связи (КС) определяется как полуразность числа электронов на связующих орбиталях ($n_{\text{св}}$) и числа электронов на разрыхляющих ($n_{\text{раз}}$):

$$\text{КС} = (n_{\text{св}} - n_{\text{раз}})/2.$$

Для молекулы водорода кратность связи равна 1 ($\text{КС}_{H_2} = (2 - 0)/2 = 1$). Энергия диссоциации молекулы H_2 составляет 432 кДж/моль.

Молекула He_2 . Энергетическая диаграмма молекулы по методу МО представлена рис. 4.22.

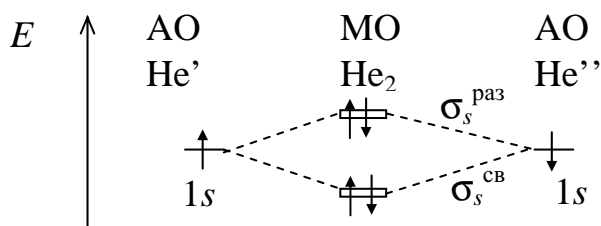


Рис. 4.22. Энергетическая диаграмма молекулы He_2

По сравнению с молекулой водорода энергетическая диаграмма молекулы He_2 содержит также два электрона на $\sigma_s^{\text{раз}}$ -орбитали, число электронов на связующей и разрыхляющей орбиталях одинаково. Кратность связи молекулы равна нулю ($\text{КС}_{He_2} = (2 - 2)/2 = 0$).

Выигрыша энергии нет. Следовательно, молекула He_2 не существует.

Рассмотрим двухатомные молекулы элементов второго периода.

У элементов второго периода, кроме $1s$ -орбиталей, в образовании МО принимают участие $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбитали. Комбинация $2s$ -атомных орбиталей дает σ_{2s}^{CB} - и $\sigma_{2s}^{\text{раз}}$ -орбитали. Взаимодействие $2p$ -орбиталей приводит к образованию двух типов МО: σ_p^{CB} -, $\sigma_p^{\text{раз}}$ - и π_p^{CB} -, $\pi_p^{\text{раз}}$ -орбиталей. Молекулярные орбитали $\sigma_{2p_x}^{\text{CB}}$, $\sigma_{2p_x}^{\text{раз}}$ образуются от $2p_x$ -атомных орбиталей, вытянутых вдоль оси x , соединяющей центры объединяющихся атомов. Так как $2p_y$ - и $2p_z$ -атомные орбитали расположены перпендикулярно этой оси, следовательно, они образуют σ -, $\pi_{py}^{\text{раз}}$ -, π_{pz}^{CB} -, $\pi_{pz}^{\text{раз}}$ -орбитали, ле-

жащие во взаимно-перпендикулярных плоскостях. Форма π -молекулярных орбиталей показана на рис. 4.20.

В соответствии со спектроскопическими данными молекулярные орбитали двухатомных молекул по уровню энергии располагаются в следующий ряд:

$$\sigma_{1s}^{cb} < \sigma_{1s}^{раз} < \sigma_{2s}^{cb} < \sigma_{2s}^{раз} < \sigma_{2px}^{cb} < \pi_{2py}^{cb} = \pi_{2pz}^{cb} < \pi_{2py}^{раз} = \pi_{2pz}^{раз} < \sigma_{2px}^{раз}.$$

Такой порядок расположения молекулярных орбиталей характерен для молекул второй половины периода (молекулы O_2 , F_2 , Ne_2).

При энергетической близости $2s$ - и $2p$ -атомных орбиталей (В, С, N) электроны на σ_{2s} - и σ_{2p} -орбиталях взаимно отталкиваются, поэтому π_{2py}^{cb} - и π_{2pz}^{cb} -молекулярные орбитали оказываются энергетически более выгодными, чем σ_{2px}^{cb} -МО. Порядок расположения молекулярных орбиталей несколько изменяется и имеет такую последовательность:

$$\sigma_{1s}^{cb} < \sigma_{1s}^{раз} < \sigma_{2s}^{cb} < \sigma_{2s}^{раз} < \sigma_{2py}^{cb} = \pi_{2pz}^{cb} < \sigma_{2px}^{cb} < \pi_{2py}^{раз} = \pi_{2pz}^{раз} < \sigma_{2px}^{раз}.$$

Рассмотрим более подробно несколько молекул второго периода.

Молекула N_2 . Расположение молекулярных орбиталей показано на рис. 4.23.

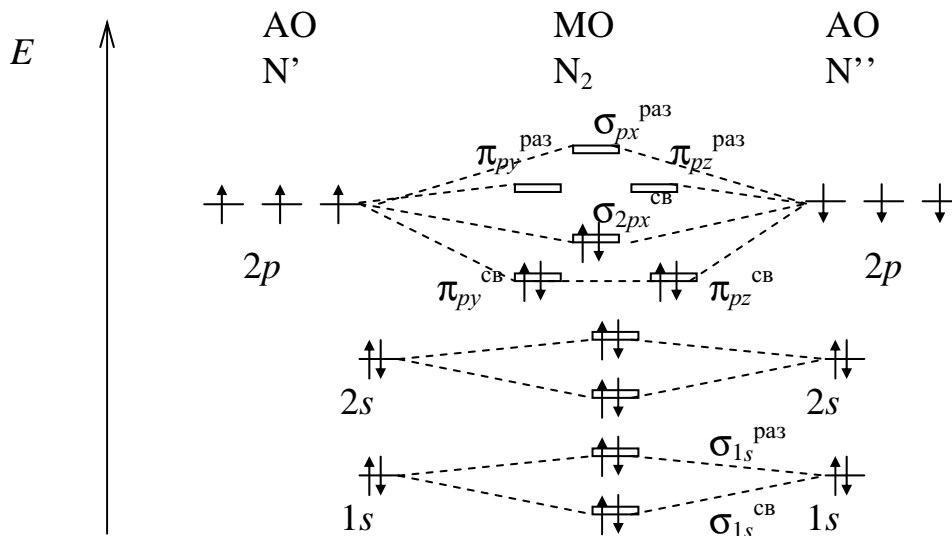
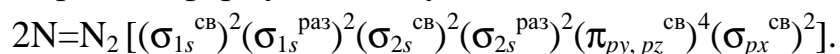


Рис. 4.23. Схема расположения молекулярных орбиталей молекулы N_2

Электроны $1s$ -атомных орбиталей азота образуют σ_{1s}^{cb} - и $\sigma_{1s}^{раз}$ -МО. Аналогично электроны $2s$ -АО образуют σ_{2s}^{cb} - и $\sigma_{2s}^{раз}$ -МО. Электроны $2p$ -подуровней азота при взаимодействии дают $\pi_{2py,pz}^{cb}$ -, σ_{px}^{cb} -МО и соответственно такие же разрыхляющие. В сумме оба атома азота имеют 10 АО, на некоторых находится 14 электронов, молекулярных орбиталей образуется

тоже 10. На них должно разместиться 14 электронов. Причем заполнение МО электронами происходит с соблюдением трех известных принципов. В итоге незаполненными остались $\pi_{2py}^{\text{раз}}$ -, $\pi_{2pz}^{\text{раз}}$ - и $\sigma_{2px}^{\text{раз}}$ -МО. Определим кратность связи молекулы N_2 : $KCN_2 = (10 - 4)/2 = 3$. Молекула с кратностью связи 3 очень прочная. Энергия диссоциации этой молекулы равна 940 кДж/моль. По сравнению с молекулой H_2 , для которой $KC = 1$ и энергия диссоциации равна 435 кДж/моль, молекула азота сильно повысила свою прочность.

Электронная структура молекул, аналогичная электронной структуре атома, может быть изображена при помощи электронных формул. В электронных формулах указываются все МО, заполненные электронами. Например, электронная формула молекулы H_2 имеет простой вид: $2H=H_2 [(\sigma_{1s}^{\text{св}})^2]$. Электронная формула молекулы N_2 более сложная:



Молекула O_2 . Атом кислорода располагается во второй половине периода, поэтому различие между $2s$ - и $2p$ -подуровнями больше, чем у атома азота, что не влечет ощутимое отталкивание $2s$ - и $2p$ -электронов, поэтому последовательность в расположении МО не изменяется. Энергетическая схема орбиталей молекулы O_2 показана на рис. 4.24.

У атомов кислорода суммарное число орбиталей такое же, как у азота – 10, следовательно, молекулярных орбиталей у O_2 тоже десять. Суммарное количество электронов у молекулы O_2 на два больше, чем у молекулы азота. При распределении электронов по МО кислорода в соответствии с основными принципами распределения последние два электрона занимают $\pi_{2py}^{\text{раз}}$ - и $\pi_{2pz}^{\text{раз}}$ -орбитали, по одному на орбиталь (правило Гунда). Наличие неспаренных электронов на МО придает молекуле кислорода новые свойства, по сравнению с молекулой азота. Молекула кислорода становится парамагнитной, т.е. она приобретает магнитные свойства и способна притягиваться магнитным полем. У диамагнитных веществ все электроны парные.

Рассмотрим кратность связи в молекуле кислорода: $KCO_2 = (10 - 6)/2 = 2$. По сравнению с молекулой азота молекула кислорода должна быть менее прочной. Действительно это так. Энергия диссоциации молекулы кислорода составляет 494 кДж/моль.

Электронная формула молекулы кислорода:

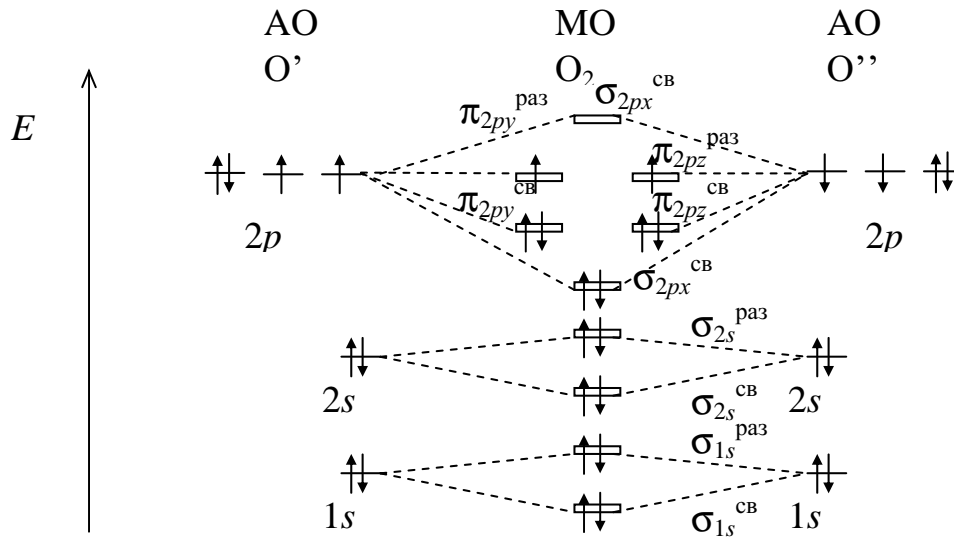
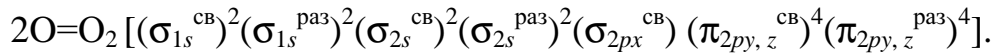


Рис. 4.24. Схема расположения молекулярных орбиталей O_2

Рассмотрим молекулярную частицу, например молекулярный ион O_2^+ . На рис. 4.25 дана энергетическая схема такой частицы.

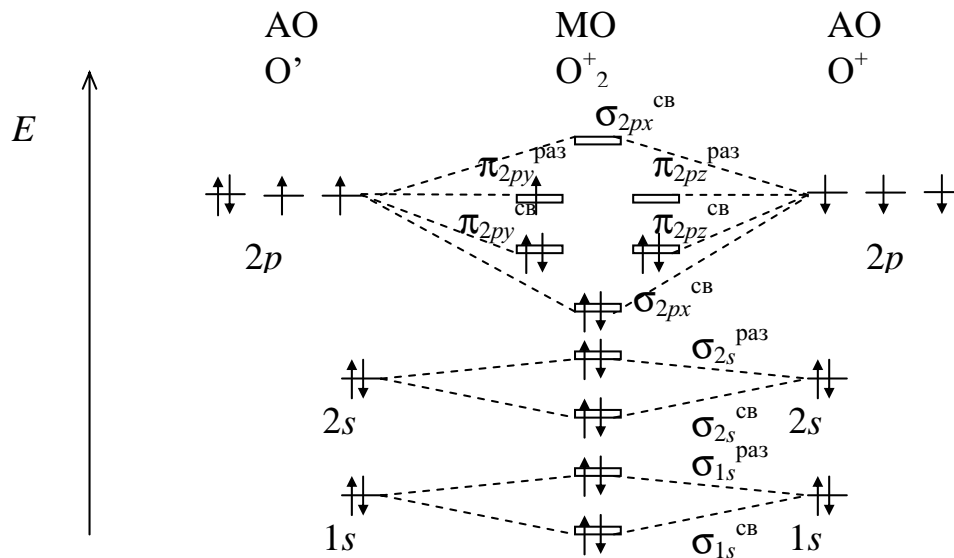


Рис. 4.25. Схема расположения молекулярных орбиталей частицы O_2^+

В молекулярном ионе кислорода, частица O_2^+ , суммированный заряд ядер кислорода на единицу превышает суммированный заряд электронной оболочки молекулы. Следовательно, у частицы O_2^+ на один электрон

меньше, чем у молекулы кислорода O_2 . На схеме молекулярных орбиталей (см. рис. 4.25) на $\pi_p^{\text{раз}}$ -орбиталях имеется только один неспаренный электрон ($\pi_{2py}^{\text{раз}}$). Это вносит некоторые изменения в свойства таких частиц по сравнению с молекулами O_2 . Это ослабляет парамагнитные свойства и усиливает прочность молекулярного образования. Кратность связи O_2^+ будет на 0,5 единиц выше ($KCO_2 = (10 - 5)/2 = 2,5$). Следовательно, такие кислородные частицы очень устойчивы. Энергия диссоциации O_2^+ равна 629 кДж/моль.

Сравнительные данные по распределению электронов на МО, кратности связи и энергии диссоциации молекул и некоторых частиц элементов второго периода представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Орбитали	Расположение молекулярных орбиталей											
	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2^+	N_2	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}	F_2	Ne_2
$\sigma_{px}^{\text{раз}}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{py}^{\text{раз}}$	—	—	—	—	—	—	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{pz}^{\text{раз}}$	—	—	—	—	—	—	—	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{py}^{\text{св}}$	—	—	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{pz}^{\text{св}}$	—	—	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{px}^{\text{св}}$	—	—	—	—	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^{\text{раз}}$	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{1s}^{\text{раз}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{1s}^{\text{св}}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Кратность связи	1	0	1	2	2,5	3	2,5	2	1,5	1	1	0
Длина l связи, А	2,67	—	1,59	1,24	1,12	1,09	1,12	1,21	1,34	1,46	1,41	—
Энергия диссоциации, кДж/моль	99	0	267	602	843	942	634	494	394		151	0
Парамагнитные свойства					+		+	+	+			

Метод МО хорошо объясняет и молекулы, и молекулярные частицы, состоящие из разных элементов.

Молекула CO. Оба атома – углерод и кислород – имеют на внешнем уровне одинаковое количество орбиталей, но у углерода на два электрона меньше (углерод – $2s^2 2p^2$; кислород – $2s^2 2p^4$).

При взаимодействии атомных орбиталей углерода с атомными орбиталями кислорода получаются молекулярные орбитали CO, аналогичные как по форме, так и по взаимному расположению орбиталям гомоядерных молекул, например N₂. Энергетическая схема молекулы CO показана на рисунке 4.26.

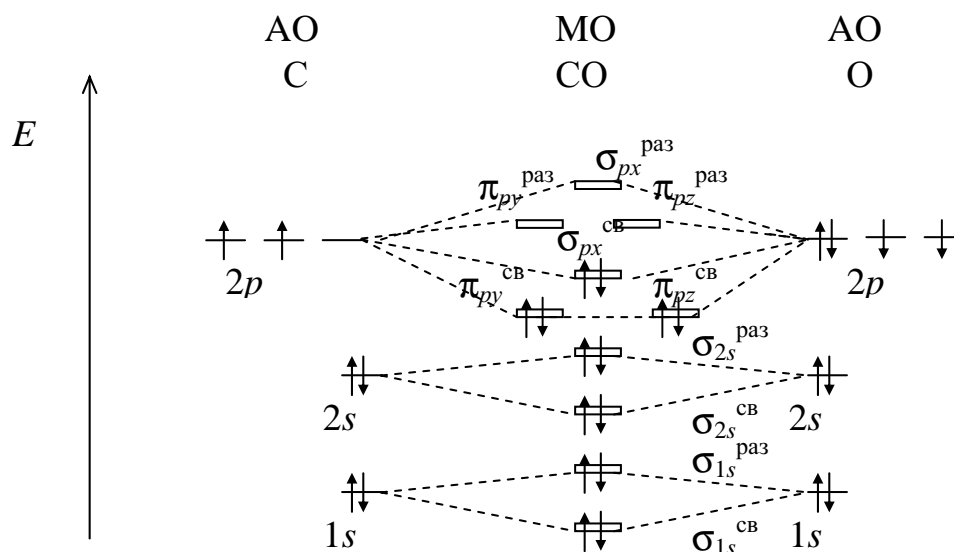
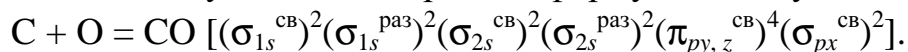


Рис. 4.26. Схема расположения молекулярных орбиталей CO

В молекуле CO четырнадцать электронов. Они распределены в соответствии с известными тремя принципами. На связующих орбиталях находятся 10 электронов, а на разрыхляющих – только четыре. Кратность связи равна 3, как у молекулы N₂. Следовательно, молекула CO должна быть очень устойчивой, и в действительности она напоминает молекулу N₂, энергия диссоциации CO равна 1069 кДж/моль, что на 129 кДж/моль больше, чем энергия диссоциации N₂. Можно сказать, что молекула CO изоэлектронная молекуле N₂. Электронная формула молекулы следующая:



Молекула NO. Энергетическая диаграмма этой молекулы схожа с диаграммой частицы O⁺₂ (см рис. 4.25). Схема представлена на рис. 4.27.

Молекула NO имеет неспаренный электрон, она парамагнитная. Кратность связи 2,5. Электронная формула NO:

$$[(\sigma_{1s}^{cb})^2(\sigma_{1s}^{раз})^2(\sigma_{2s}^{cb})^2(\sigma_{2s}^{раз})^2(\pi_{py,z}^{cb})^4(\sigma_{px}^{cb})^2(\pi_{py,z}^{раз})^1].$$

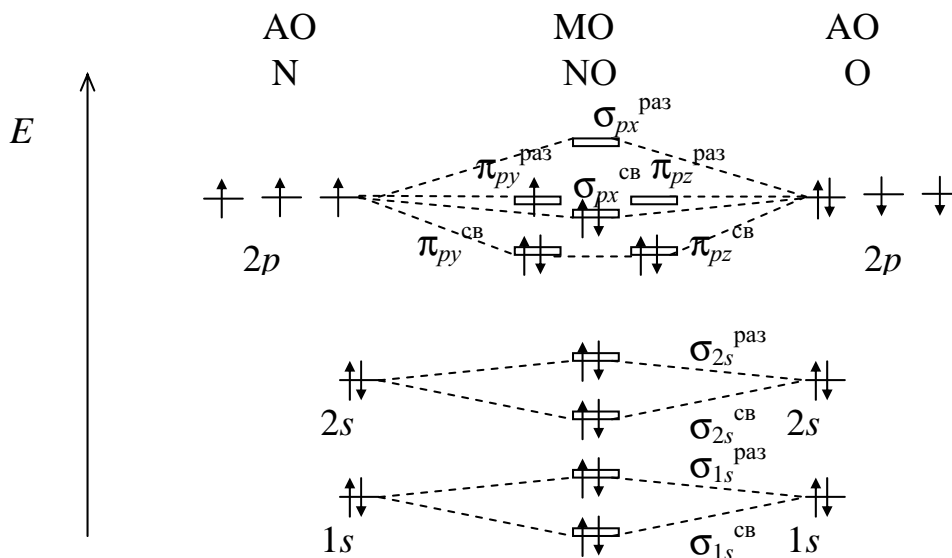


Рис. 4.27. Схема расположения молекулярных орбиталей NO

Некоторые характеристики гетероядерных молекул и частиц, полученных из элементов второго периода, даны в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Молекула, частица	Электронная конфигурация	Кратность связи	Длина связи l , Å	Энергия диссоциации, кДж/моль
BN	[C ₂]	2	1,28	385
CN ⁻	То же	2	1,17	—
BO	[N ₂ ⁺]	2,5	1,20	800
CN	То же	2,5	1,17	756
CO ⁺	«	2,5	1,12	—
NO	[O ₂ ⁺]	2,5	1,15	627
CN ⁻	[N ₂]	3	1,14	940
CO	То же	3	1,28	1069
NO ⁺	«	3	1,062	1048

Многоатомные молекулы. В качестве примера рассмотрим молекулы CH₄, NH₃, CO₂.

Молекула CH_4 . Выше было показано, что атомные орбитали углерода в процессе взаимодействия с другими элементами (в частности, с водородом) претерпевают перестройку, названную гибридизацией, и в молекуле CH_4 все связи идентичные и неразличимые. Эта особенность должна быть отображена и в методе молекулярных орбиталей. На схеме, приведенной на рис. 4.28, наряду с АО углерода показаны гибридные орбитали.

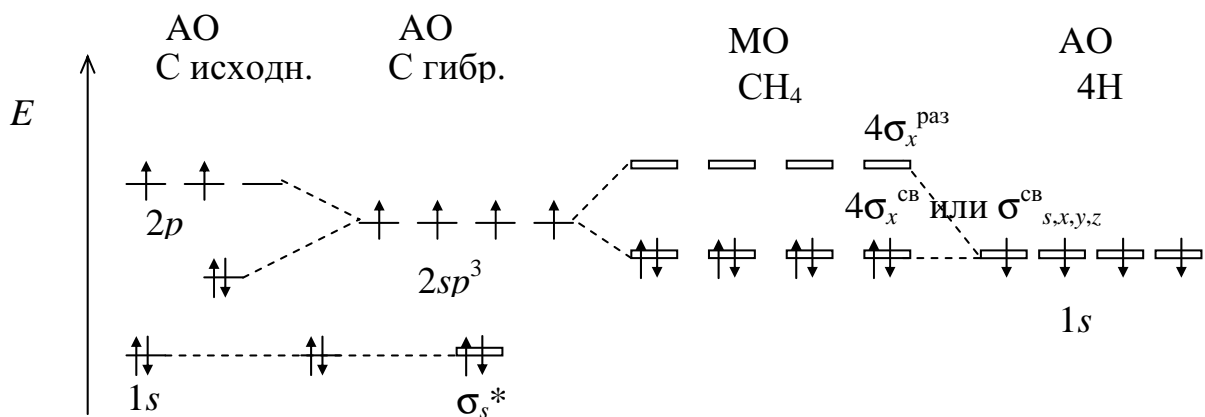


Рис. 4.28. Схема расположения молекулярных орбиталей CH_4

$1s$ -атомная орбиталь углерода, содержащая два электрона, как орбиталь, лежащая в глубине атома, участие в образовании связи не принимает. Она без изменения переходит в молекулярную несвязывающую орбиталь. На рис. 4.28 она обозначена σ_s^* . В образовании МО принимают участие 8 атомных орбиталей (четыре от атома углерода и четыре от четырех атомов водорода). Следовательно, образуется 8 молекулярных орбиталей: 4 связывающих и 4 разрыхляющих. Заполняются электронами только все связывающие орбитали. Так как направления всех связей между атомом углерода и каждым из водородов совпадают с линией, связывающей центры атомов, и по прочности одинаковы, то все связывающие молекулярные орбитали находятся на одном и том же энергетическом уровне и обозначены одинаково – σ_x^{CB} . Аналогично и разрыхляющие. Электронная формула молекулы может быть записана так: $\text{CH}_4 [(4(\sigma_x^{\text{CB}})^2)]$.

Молекула NH_3 . В отличие от CH_4 в молекуле NH_3 имеется еще одна несвязывающая орбиталь – σ_{2s}^* , так как $2s$ -атомная орбиталь азота практически не принимает участия в образовании связей. Схема расположения МО NH_3 представлена на рис. 4.29.

Электронная конфигурация молекулы NH_3 : $\text{N}+3\text{H}=\text{NH}_3 [(\sigma_s^{\text{CB}})^2(\sigma_y^{\text{CB}})^2(\sigma_z^{\text{CB}})^2]$ или $[3(\sigma_x)^2]$. Кратность связи в таких многоатомных молекулах определяется по известному принципу, но затем необходимо разделить ее на число связей ($\text{KC}_{\text{NH}_3} = ((6 - 0)/2):3 = 1$).

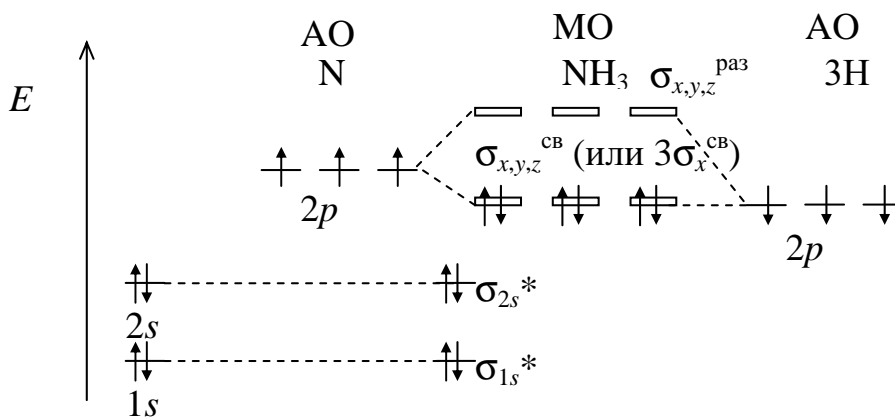


Рис. 4.29. Схема расположения молекулярных орбиталей NH_3

Молекула CO_2 . При взаимодействии углерода с кислородом атомные орбитали углерода претерпевают гибридизацию. На рис. 4.30 показана схема расположения МО в молекуле CO_2 . На этой схеме не указаны $1s$ -атомные орбитали углерода и кислорода, так как они являются внутренними, во взаимодействие не вступают, остаются несвязывающими орбиталями.

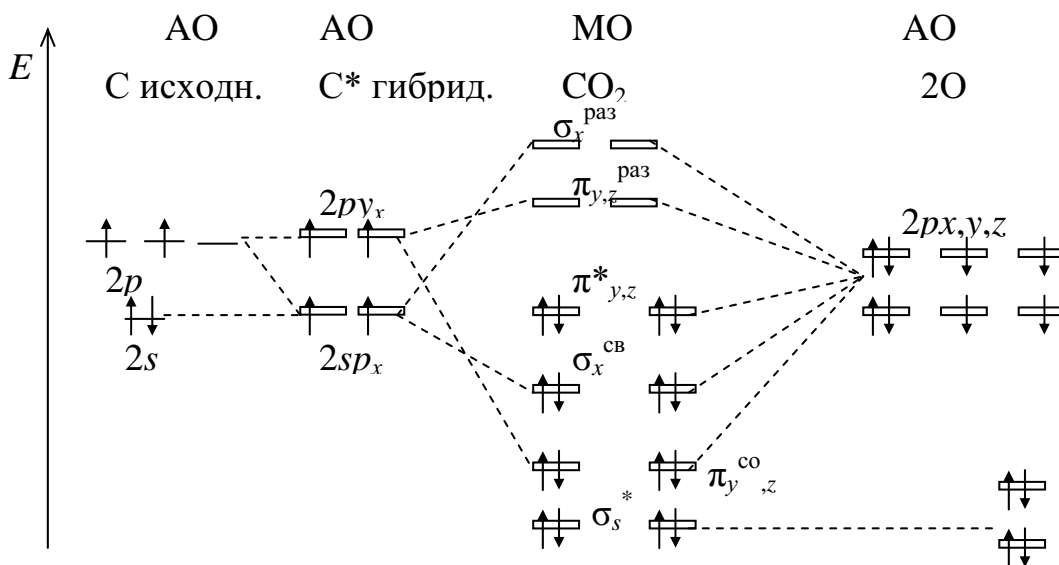


Рис. 4.30. Схема расположения МО в молекуле CO_2

Несвязующими становятся еще четыре орбитали. Они переходят в молекулу CO_2 от двух атомов кислорода (две от $2s$ -атомных орбиталей и две от $2p$ -АО). Электронная структура молекулы может быть представлена следующей электронной формулой: $\text{C} + 2\text{O} = \text{CO}_2 [(\pi_{py,z}^{\text{CB}})^4(\sigma_{s,x}^{\text{CB}})^4(\pi_{py,z}^*)^4]$. $\text{KCS}_{\text{CO}} = ((8 - 0)/2):2 = 2$.

Ион CO_3^{2-} . Схема молекулярных орбиталей в карбонат-ионе CO_3^{2-} показана на рис. 4.31.

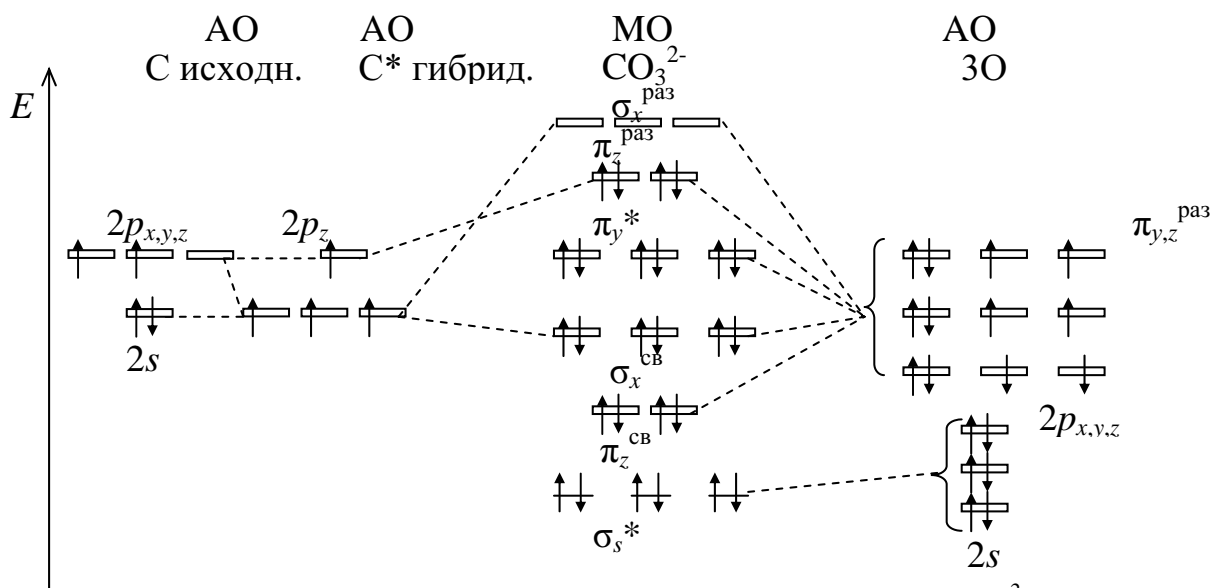
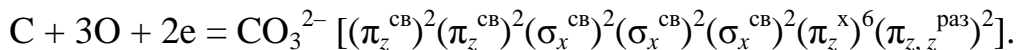


Рис. 4.31. Схема расположения МО в карбонат-ионе CO_3^{2-}

В карбонат-ионе несвязующими МО являются орбитали, полученные от $2s$ -АО трех атомов кислорода (σ_s^*), а также три орбитали π_{py}^* , полученные в результате превращения трех $2p$ -атомных орбиталей кислорода. На МО карбонат-иона находятся два неспаренных электрона, расположенных на π_z -разрыхляющих орбиталях. Электронная формула карбонат-иона следующая:



Кратность связи составляет $((10 - 2)/2):3 = 1,33$.

Подобную структуру имеет нитрат-ион NO_3^- . Он является изоэлектронным иону CO_3^{2-} .

Из рассмотренного можно сделать следующий вывод относительно основных характеристик ковалентной связи.

Ковалентная связь:

- 1) обладает полярностью;
- 2) имеет направленность;

3) стремится к насыщенности;

4) является очень прочной.

Молекулы химических соединений, образованные ковалентной связью, имеют определенный количественный и качественный состав (например, молекула воды состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода; 88,9 % от массы молекулы воды приходится на кислород и 11,1 % – на водород). Ковалентные молекулы характеризуются конкретной геометрической конфигурацией (молекула CH_4 – тетраэдр, молекула BeCl_2 – линейная). Ковалентные молекулы могут проявлять либо парамагнитные, либо диамагнитные свойства. Химические соединения с ковалентной связью могут иметь разные агрегатные состояния: твердое, жидкое и газообразное (CuO – твердый, TiCl_4 – жидкость, SO_2 – газ).

4.2.2. Ионная связь

Само название связи ионная указывает на то, что она возникает в результате взаимодействия ионов.

Ионной называют такую связь, которая образуется между катионом и анионом в результате их электростатического взаимодействия.

Правомерен вопрос: когда химические элементы могут превращаться в положительно и отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы)?

Рассматривая полярную ковалентную связь, выяснили, что область перекрывания орбиталей взаимодействующих атомов дает увеличение электронной плотности, создаваемой парой электронов (для простоты будем использовать понятие «электронная пара»). Общая электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного элемента. Величина полярности молекулы оценивается дипольным моментом μ . Из расчета дипольного момента полярных молекул выяснили, что при $\mu > 4,8$ Д полярная ковалентная связь превращается в ионную. В этом случае электрон внешней оболочки одного атома переходит на оболочку более электроотрицательного атома. Такой переход возможен при взаимодействии атома лития с атомом фтора. Это показано на рис. 4.32.

Под действием поля атома фтора один электрон из внешней оболочки лития переходит на оболочку фтора. Оба атома приобретают устойчивые оболочки (литий – двухэлектронную, фтор – восьмиэлектронную), но при этом оба атома становятся ионами: литий – положительно заряженным (катионом), а фтор – отрицательно заряженным (анионом). Относительная электроотрицательность лития равна 1 ($\epsilon_{\text{Li}} = 1$), а фтора – 4 ($\epsilon_{\text{F}} = 4$). Разность электроотрицательностей составляет три единицы ($\Delta\epsilon = 3$). Считается,

что полярная ковалентная связь превращается в ионную при разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов более 1,9. Следовательно, эта величина как бы является критерием образования ионной связи: $\Delta\epsilon > 1,9$.

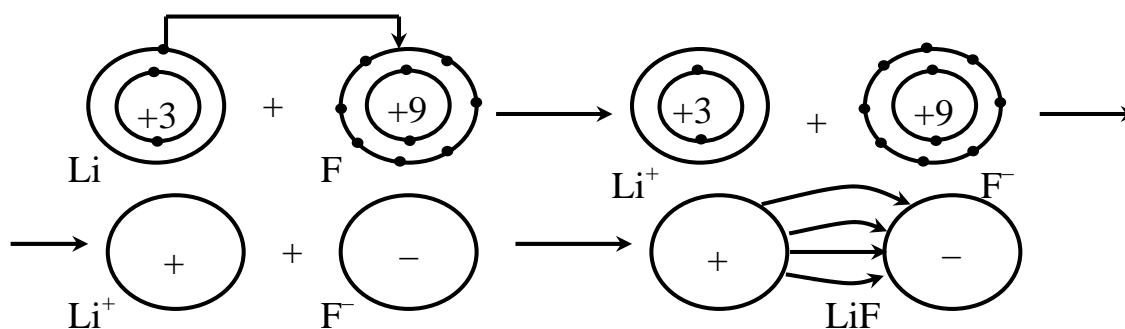


Рис. 4.32. Образование ионной молекулы LiF

Более точной оценкой степени ионности полярной связи может быть расчет отношения заряда диполя q к заряду электрона e : q/e . Сделаем оценку степени ионности связи в молекуле HCl. При длине связи $l = 1,27 \text{ \AA}$ и величине заряда диполя $q = e = 4,8 \cdot 10^{10}$ эл.ст.ед. расчетное значение дипольного момента будет: $\mu_{\text{теор}} = l \cdot q = 1,27 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{10} = 6,11 \text{ Д}$. Экспериментально определенное значение $\mu_{\text{экс}} = 1,039 \text{ Д}$. Тогда отношение q к e составит: $q/e = \mu_{\text{экс}} / \mu_{\text{теор}} \cdot 100 = 17 \%$.

Степень ионности связи в молекуле HCl всего 17 %. Остальные 83 % составляют ковалентный характер связи. Обычно считают, что связь является преимущественно ионной, когда степень ионности $q/e > 50 \%$. При критерии $\Delta\epsilon > 1,9$ молекула приобретает степень ионности более 50 %.

100%-ной ионной связи практически не бывает. Для такой связи необходимо, чтобы разность электроотрицательностей элементов $\Delta\epsilon$ достигла величины 3,5. На самом деле наиболее крайние по электроотрицательности элементы франция (Fr) и фтора (F) имеют всего $\Delta\epsilon = 3,3$.

На рис. 4.33 дана зависимость степени ионности связи (q/e) от разности электроотрицательностей атомов $\Delta\epsilon$.

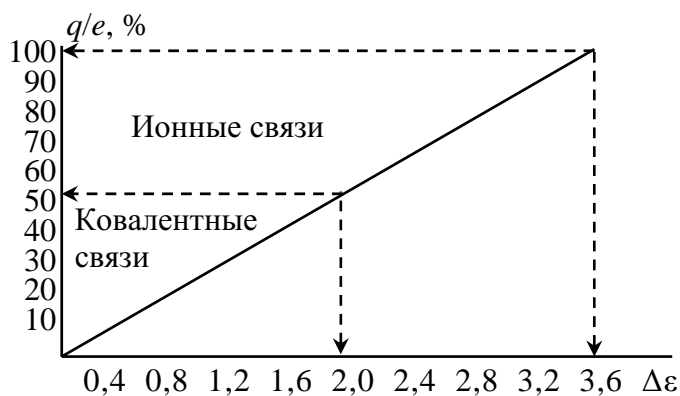


Рис. 4.33. Зависимость степени ионности связи от разности электроотрицательностей атомов

Рассмотрим свойства ионной связи на примере хлорида натрия. Вследствие противоположности зарядов оба иона Na^+ и Cl^- притягиваются

друг к другу. Однако, сблизившись до определенного предела, они останавливаются на оптимальном расстоянии (r_0), при котором притяжение уравновешивается взаимным отталкиванием их электронных оболочек.

Положительно и отрицательно заряженные ионы, образующие ионное соединение, представим в виде заряженных шариков, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях (рис. 4.34).

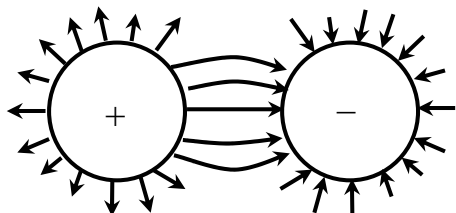


Рис. 4.34. Распределение электрических силовых полей двух разноименных ионов

Рисунок наглядно показывает, что ионы держатся друг возле друга за счет силового электростатического поля. Насыщаемость силовых линий происходит только в области между ионами, а по бокам каждого иона силовые линии не компенсируются. Отсюда первое свойство ионной связи – ненасыщаемость.

Ненасыщаемость ионной связи приводит к тому, что все ионные соединения – это кристаллические вещества с высокими температурами плавления и кипения. Только в кристаллическом соединении за счет образования определенной кристаллической решетки, в которой каждый ион окружен рядом ионов противоположного знака, происходит компенсация силовых линий. Кристаллическая решетка NaCl построена из двух гранецентрированных кубических подрешеток, состоящих одна из ионов Na^+ , другая из ионов Cl^- , сдвинутых одна в другую на половину ребра куба. Число, показывающее, сколько ионов противоположного знака окружают данный ион в кристалле, называется координационным числом. Координационное 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. Координационное число решетки NaCl равно 6, это значит, что ион натрия (в кристалле NaCl) окружают шесть ионов хлора и, наоборот, ион хлора окружают шесть ионов натрия.

Когда мы изображаем хлорид натрия (поваренную соль) символом NaCl, то допускаем определенную неточность. Следовало бы писать NaCl-кристалл или $(\text{NaCl})_n$. Даже в парообразном состоянии хлорида натрия наряду с одинарными молекулами присутствуют ассоциаты $(\text{NaCl})_2$ и $(\text{NaCl})_3$.

Второе свойство ионной связи заключается в том, что она ненаправлена. Нельзя указать направление, по которому ион хлора подходит к иону натрия, у каждого иона все направления равноценны, и с любой стороны один ион может подойти к другому. Если сравнить с ковалентной связью, в

ковалентных молекулах взаимодействие между атомами происходит в направлении распространения электронного облака, и ковалентные молекулы имеют определенную геометрическую конфигурацию, ионные молекулы такого свойства не имеют.

Как было сказано, вещества, образованные ионными молекулами, при обычных условиях являются твердыми кристаллическими веществами с высокими температурами плавления ($t_{\text{пл NaCl}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл NaF}} = 995 \text{ }^\circ\text{C}$). Это свидетельствует о прочности связи в кристалле. Энергия ионной связи $E_{\text{св (ион)}}$ велика. Кроме энергии электростатического взаимодействия $E_{\text{э}}$, энергия связи $E_{\text{св}}$ 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.

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

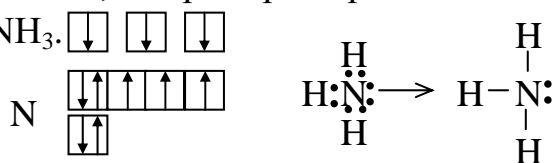
Но, прежде чем разорвать связь между атомами в молекуле NaCl, необходимо разрушить кристаллическую решетку этого вещества. Следовательно, требуется дополнительная затрата энергии. Расчеты показывают, что энергия кристаллической решетки $(\text{NaCl})_n$ равна 764 кДж/моль.

Ионная связь возникает не только между простыми ионами, она реализуется и между сложными ионами: катионами NH_4^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ и анионами NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и т.д.

За единицу валентности атомов в ионных соединениях принимают единичный заряд иона. Например, в ионной молекуле NaCl атом натрия имеет заряд +1, а атом хлора –1. Следовательно, оба атома одновалентны.

4.2.3. Донорно-акцепторная связь

Рассматривая ковалентную связь, выяснили, что она образуется в результате перекрывания одноэлектронных валентных облаков взаимодействующих атомов. Так, атом азота взаимодействует с тремя одноэлектронными облаками, например с тремя атомами водорода, образуя молекулу аммиака NH_3 .



Но атом азота имеет на внешнем квантовом уровне еще два электрона, расположенных на 2s-подуровне, и для их распаривания у атома возможности нет. Возникает вопрос: может ли пара электронов, находящихся на

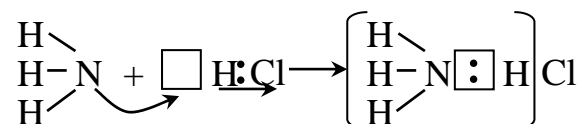
2s-орбитали, образовывать химическую связь? Оказывается, может. Но для этого нужны определенные условия, а именно: наличие свободной орбитали.

Такое взаимодействие, т.е. взаимодействие за счет пары электронов (ее называют неподеленной) одного атома и свободной орбитали другого атома, называют донорно-акцепторным, а химическую связь, образованную при помощи этого взаимодействия, – донорно-акцепторной связью.

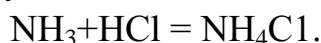
Следовательно, необходимым условием для образования донорно-акцепторной связи является наличие неподеленной электронной пары одного атома (молекулы) и свободной орбитали другого атома (молекулы). Неподеленная пара донора занимает свободную орбиталь акцептора. Образуется двухэлектронная орбиталь, которая обслуживает оба атома (атом донора и атом акцептора).

Если обратиться к аммиаку, то молекула NH₃ может образовывать донорно-акцепторную связь с любой другой молекулой, у которой атомы имеют свободные орбитали.

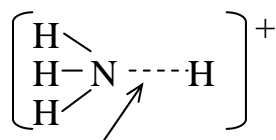
Например, NH₃ легко взаимодействует с молекулой HCl. В полярной молекуле HCl общая электронная пара (область перекрывания орбиталей) сильно смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора. При этом орбиталь атома водорода практически свободна, и она может принимать электронную пару донора (атома азота), образуя дополнительную связь.



В результате донорно-акцепторного взаимодействия двух нейтральных молекул NH₃ и HCl получается новое соединение – хлорид аммония.



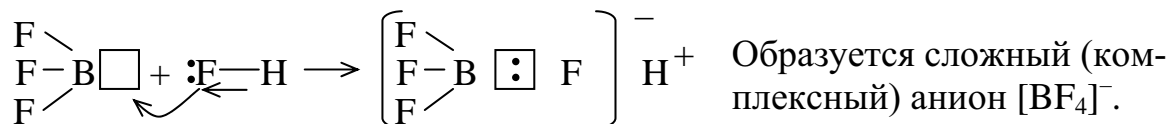
Хлорид аммония – ионное соединение. Донорно-акцепторное взаимодействие превратило молекулу аммиака в ион аммония NH₄⁺. В ионе аммония три водорода связаны с азотом по ковалентному принципу, а четвертый водород – по донорно-акцепторному.



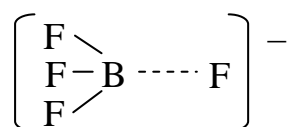
Донорно-акцепторная связь

Донорно-акцепторную связь обычно обозначают пунктирной линией (-----).

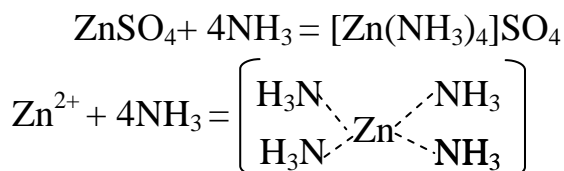
По донорно-акцепторному принципу легко взаимодействуют такие две нейтральные молекулы, как BF_3 и HF . У бора есть свободная орбиталь на $2p$ -подуровне, а у фтора – неподеленная пара электронов. Бор является акцептором, а фтор – донором.



Новая более сложная молекула $\text{H}[\text{BF}_4]$ вобрала в себя три вида связей: между комплексным анионом BF_4^{-} и катионом H^{+} – ионная связь, в анионе BF_4^{-} три фтора соединены с бором по ковалентному принципу, а четвертый фтор связан с бором посредством донорно-акцепторного взаимодействия.



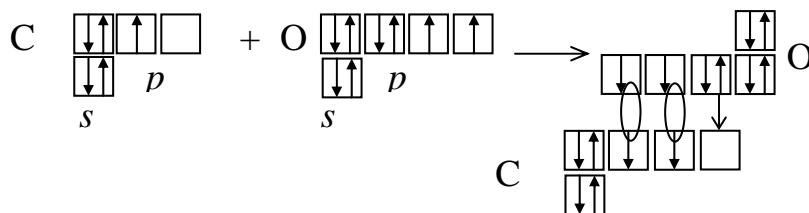
Как видно из рассмотренных примеров, донорно-акцепторная связь объединяет простые молекулы в комплексы. Например, ZnSO_4 легко взаимодействует с аммиаком с образованием комплексного соединения – сульфата тетраамминцинка.



Наряду с межмолекулярной донорно-акцепторная связь иногда встречается как дополнительная связь внутри одной молекулы (внутримолекулярная).

Рассмотрим два примера:

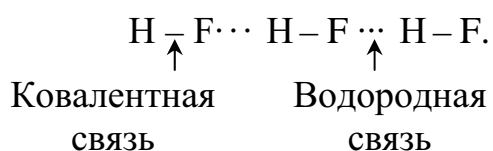
Молекула CO. В невозбужденном состоянии атом углерода имеет два неспаренных электрона на p -подуровне и свободную p -орбиталь. Атом кислорода содержит два неспаренных электрона и одну электронную пару.



между собой отдельные части, функциональные группы (атомы) одной молекулы (внутримолекулярная).

Образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, состоящего из протона и одного единственного электрона. В тех случаях, когда водород соединен с более электроотрицательным элементом, его единственный электрон смещается к более электроотрицательному элементу. Водород, лишенный электрона, превращается в особого рода положительно заряженную частицу с уникальными свойствами. Эта частица, не имеющая электронов, в отличие от остальных катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение, кроме того, атом водорода (протон), лишенный электрона, имеет ничтожно малые размеры, он может глубоко внедряться в электронную оболочку отрицательного поляризованного атома. Все это приводит к тому, что атом водорода способен образовывать дополнительную связь, которая получила название водородной. Чем больше электрон водорода оттянут в сторону атома, связанного с ним ковалентно, тем сильнее протон притягивается к электронной оболочке другого атома.

Например, водородная связь возникает между молекулами фтористого водорода. Во фторите водорода общая электронная пара сильно смещена к атому фтора $\text{H}:\text{F}$, водород, почти полностью лишившись электронной плотности, притягивается к атому фтора другой молекулы фтористого водорода, образуя с ним водородную связь. Эту связь обозначают тремя точками:

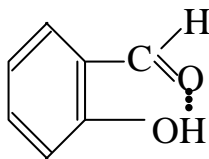


Водородная связь по прочности выше Ван-дер-Ваальсовых сил, но значительно слабее (в 10 – 15 раз) ковалентной связи.

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, и 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 $\text{H} \cdots \text{N}$ равна 8 кДж/моль; связь $\text{H} \cdots \text{O}$ – около 21 кДж/моль, а связь $\text{H} \cdots \text{F}$ – приблизительно 36 кДж/моль.

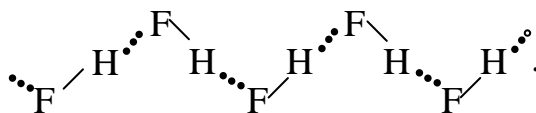
Водородная связь возникает как между молекулами – межмолекулярная ($\text{H} - \text{F} \cdots \text{H} - \text{F}$; $\text{H} - \text{F}$), так и внутри отдельных молекул – внутримолекулярная.



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

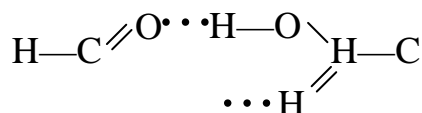
Водородная связь между молекулами аммиака и воды приводит к образованию гидрата аммиака $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$. В случае молекул аммиака и хлористого водорода межмолекулярное взаимодействие сопровождается ионизацией HCl и переходом водородной связи в донорно-акцепторную.

Ассоциация молекул, обусловленная образованием водородной связи, происходит в газообразном состоянии веществ, жидкостях и твердой фазе. Так, в парах фтористого водорода существуют молекулы $(\text{HF})_n$, где $n = 4, 5$ и даже 6. Этот полимер имеет следующую структуру:



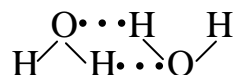
Образованием водородной связи можно объяснить существование очень устойчивого аниона HF_2^- , состоящего из двух ионов F^- , соединенных протоном ($\text{H} \cdots \text{F} - \text{F}$). Аналогичный ион HCl_2 мало стабилен, так как электроотрицательность хлора ($\epsilon_{\text{Cl}} = 3$) значительно ниже электроотрицательности фтора ($\epsilon_{\text{F}} = 4$).

Благодаря водородной связи, например, муравьиная кислота в газообразной фазе существует в виде димера:



В жидкой фазе ряд органических кислот (муравьиная, уксусная, хлоруксусная) образуют ассоциаты двух типов: цепи и циклические. В твердом состоянии все эти кислоты образуют цепные молекулы.

этой температуре вода содержит ассоциаты из двух молекул (H₂O)₂, связанных двумя водородными связями.



Они и обуславливают наибольшую плотность воды (1 г/см³) при +4 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к расширению воды и к разрыву водородной связи. Молекулы водяного пара почти не ассоциированы.

Водородная связь играет большую роль в процессах растворения. Растворимость веществ во многом зависит от их способности образовывать водородные связи с растворителем.

Водородная связь проявляется почти повсеместно: в неорганических веществах и в органических, в белках, в полимерах, в живых организмах. Предполагают, что и действие памяти связано с хранением информации в конфигурациях с Н-связями. Поэтому в последнее время водородная связь стала объектом дополнительного исследования.

4.2.5. 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. 4.35).

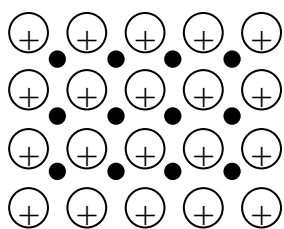


Рис. 4.35. Схема металлической решетки

Металлическая связь возможна и в жидком, и в твердом состояниях веществ.

Экспериментальное изучение металлических решеток показывает, 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 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 трудно; об этом свидетельствуют, в частности, высокие температуры кипения металлов: $357\text{ }^\circ\text{C}$ (Hg), $880\text{ }^\circ\text{C}$ (Na), $3\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ (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.

Рассмотрим металлическую связь с позиций метода молекулярных орбиталей.

Атомы металлов содержат на внешних квантовых уровнях мало электронов и много вакантных орбиталей. При объединении атомов в кристаллическую решетку атомные орбитали металлов объединяются в молекулярные. Число молекулярных орбиталей равняется сумме орбиталей отдельных атомов. Если бы учитывались только s - и p -орбитали внешних уровней, то в этом частном случае при содержании в кристалле числа атомов (только в $1\text{ см}^3 N = 10^{22} - 10^{23}$ атомов) образуется $4N$ молекулярных орбиталей. В каждом атоме одна s -орбиталь и три p -орбитали, следовательно, общее число орбиталей $(1 + 3)N = 4N$.

При учете d - и f -атомных орбиталей число молекулярных орбиталей увеличивается на $(5N + 7N)$, т.е. резко возрастает.

Валентные электроны заполняют молекулярные орбитали металлов в порядке возрастания энергии. Так как молекулярных орбиталей больше, чем валентных электронов, то только часть молекулярных орбиталей занята электронами, ее называют валентной зоной. Совокупность уровней, расположенных выше валентной зоны и содержащих валентные орбитали, названа зоной проводимости. Благодаря близости расположения зон (ва-

лентной и проводимости) электроны легко переходят с орбиталей валентной зоны на орбитали зоны проводимости, осуществляя при этом между атомами металла нелокализованные связи.

4.3. Слабые межмолекулярные взаимодействия

Наряду с межмолекулярными водородной и донорно-акцепторной связями между молекулами отдельных соединений могут возникать слабые межмолекулярные взаимодействия. Межмолекулярное взаимодействие приводит к тому, что газообразные вещества при соответствующих условиях могут переходить в жидкое и твердое агрегатные состояния.

Силы притяжения или сцепления между молекулами называют Ван-дер-Ваальсовыми силами, по имени голландского ученого Я.Д. Ван-дер-Ваальса, изучавшего межмолекулярное взаимодействие.

Межмолекулярное взаимодействие 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 \AA . При сближении двух молекул на определенном расстоянии между ними начинают действовать силы притяжения и отталкивания. Соотношение между этими двумя силами можно выразить результирующей кривой (рис. 4.36). Силы притяжения между двумя сближающимися молекулами сначала 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 уравниваются, d_0 при этом равно $4 - 7 \text{ \AA}$. Энергия межмолекулярного взаимодействия невелика и составляет около $8 - 47 \text{ кДж/моль}$, т.е. в $10 - 100$ раз меньше энергии обычного химического взаимодействия.

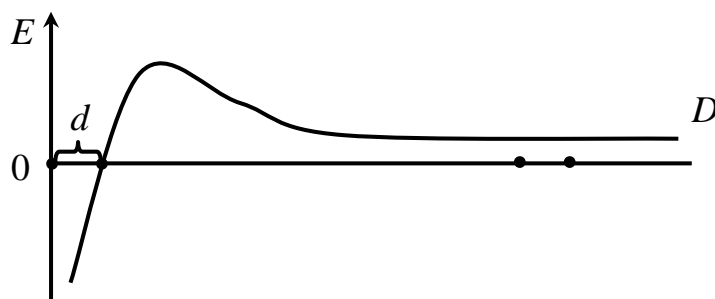


Рис. 4.36. Результирующая кривая межмолекулярного взаимодействия

Молекулы как валентно-насыщенные частицы не могут образовывать между собой валентные связи. Какова тогда природа Ван-дер-Ваальсовых сил?

Так как молекулы можно разделить на полярные и неполярные, то возможно три типа взаимодействий:

- а) между полярными молекулами (дипольное);
- б) между полярной и неполярной молекулами (индукционное);
- в) между 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 молекулы В. Переориентировка диполей протекает до тех пор, пока притяжение между ними не уравновесится силами отталкивания (рис. 4.37.). 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.

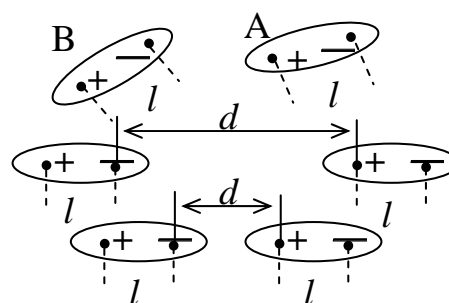


Рис. 4.37. Ориентационное (дипольное) взаимодействие молекул

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 и последняя становится индуцированно-полярной. Между постоянным диполем молекулы А и индуцированным диполем молекулы В возникает индукционное взаимодействие (рис. 4.38). 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.

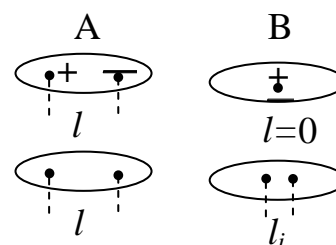


Рис. 4.38. Индукционное взаимодействие молекул

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, а 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

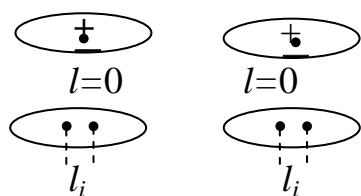


Рис. 4.39. Дисперсионное взаимодействие молекул

дисперсионное взаимодействие (рис. 4.39), которое тем больше, чем легче поляризуется молекула или атом и чем 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. 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 межмолекулярного взаимодействия имеют одну и ту же природу – электростатическую и обуславливаются электрическими полями молекул или атомов.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие силы возникают между двумя атомами при их сближении?
2. Какова природа химической связи?
3. Перечислите валентные химические связи.

4. Дайте определение: а) ковалентной связи; б) ионной связи; в) водородной связи; г) донорно-акцепторной химической связи.
5. Какие химические связи называются полярными, а какие – неполярными?
6. Дайте определение π - и σ -связей.
7. Что называется диполем?
8. По какой формуле можно рассчитать дипольный момент молекулы?
9. В каких единицах измеряют дипольные моменты?
10. Что называется гибридизацией связи?
11. Приведите пример молекул, имеющих π -связи.
12. Приведите пример молекул с sp -, sp^2 -, sp^3 -, sp^3d -, sp^3d^2 -гибридизацией.
13. Чем определяется геометрическая конфигурация молекул?
14. Какой тип гибридизации в молекулах SiF_4 , H_2S , PH_3 , SCl_6 ?
15. В чем сущность метода молекулярных орбиталей, применяемого для объяснения химической связи?
16. Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы кислорода.
17. Что характеризует кратность связи по методу молекулярных орбиталей?

Задания для контрольной работы

- I.
 - а) Определить число связей в молекулах N_2 и HNO_3 . Дать характеристику каждой связи.
 - б) Какая геометрическая форма молекулы NH_3 ? Изобразить рисунком пространственную конфигурацию данной молекулы.
 - в) В какой из перечисленных молекул: CF_4 , PF_5 , SiF_4 , SF_6 – связь элемент – фтор наиболее полярна? Почему?
 - г) Определите, какие связи (π - или σ -) в молекуле H_2S . Покажите рисунком эти связи.
 - д) Составить энергетическую диаграмму (по методу МО) частицы NO^+ . Написать ее электронную формулу. Определить кратность связи, магнитные свойства и оценить ее прочность.
- II.
 - а) Определить число связей в молекулах H_2SO_4 и O_2 . Дать характеристику каждой связи.
 - б) Какая геометрическая форма молекулы H_2O ? Изобразить рисунком пространственную конфигурацию данной молекулы.
 - в) В какой из перечисленных молекул: PCl_3 , NCl_3 , $SbCl_3$, $AsCl_3$ – связь элемент – хлор наиболее полярна? Почему?

- г) Определите, какие связи (π - или σ -) в молекуле NO_2 . Покажите рисунком эти связи.
- д) Составить энергетическую диаграмму (по методу МО) частицы CO^- . Написать ее электронную формулу. Определить кратность связи, магнитные свойства и оценить ее прочность.
- III. а) Определить число связей в молекулах H_2S , H_2SO_3 . Дать характеристику каждой связи.
- б) Какая геометрическая форма молекулы CH_3Cl ? Изобразить рисунком пространственную конфигурацию данной молекулы.
- в) В какой из перечисленных молекул PbS , CaS , H_2S , CS_2 связь элемент – сера характеризуется большей степенью ионности? Почему?
- г) Определите, какие связи (π - или σ -) в молекуле CO . Покажите рисунком эти связи.
- д) Составить энергетическую диаграмму (по методу МО) частицы O_2^+ . Написать ее электронную формулу. Определить кратность связи, магнитные свойства и оценить ее прочность.
- IV. а) Определить число связей в молекуле NaHSO_4 . Дать характеристику каждой связи.
- б) Какая геометрическая форма молекулы BaCl_2 ? Изобразить рисунком пространственную конфигурацию данной молекулы.
- в) В какой из перечисленных молекул: LiCl , PCl_3 , AlCl_3 , RbCl – связь элемент – хлор имеет наибольшую степень полярности? Почему?
- г) Определите, какие связи (π - или σ -) в молекулах H_2O , H_2S , PH_3 . Покажите рисунком эти связи.
- д) Составить энергетическую диаграмму (по методу МО) частицы O_2^+ . Написать ее электронную формулу. Определить кратность связей, магнитные свойства и оценить ее прочность.
- V. а) Определить число связей в молекулах NO и HNO_2 . Дать характеристику каждой связи.
- б) Какая геометрическая форма молекулы H_2S ? Изобразить рисунком пространственную конфигурацию данной молекулы.
- в) В какой из перечисленных молекул: NH_3 , SbH_3 , AsH_3 , PH_3 – связь элемент – водород наиболее полярна? Почему?
- г) В каких из перечисленных молекул: O_2 , C_2H_2 , N_2 , NH_3 – имеются только σ -связи, а π -связи отсутствуют? Показать рисунком эти связи.
- д) Составить энергетическую диаграмму (по методу МО) частицы CO^+ . Написать ее электронную формулу. Определить кратность связи, магнитные свойства и оценить ее прочность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каждый человек, который решается самостоятельно изучить ту или иную дисциплину, может встретить ряд трудностей и непонятных моментов. Это в еще большей степени относится к химии.

При написании данного учебного пособия, авторы старались излагать материал в простой, насколько возможно для курса химии, и доходчивой форме, не снижая при этом научного уровня учебной дисциплины.

Общая и неорганическая химия как общенаучная дисциплина базируется на трех «китах». Это знание основных законов и понятий химии, правильное составление уравнений химических реакций любого характера и знание свойств химических элементов и основных их соединений. В этом может убедиться каждый, кто внимательно и скрупулезно изучает курс.

Предмет общей и неорганической химии составляет основу химических знаний, необходимых специалисту, деятельность которого будет связана с химической технологией и химико-экологическими проблемами. Поэтому, возможно, некоторым специалистам придется еще раз вернуться к материалу данного пособия или обратиться к специальным источникам.

Впоследствии планируется издание второй и третьей частей курса химии. Во второй части будет изложена теория энергетики и кинетики химических процессов, а также теория растворов. В третьей части предполагается рассмотреть химию элементов.

Авторы с благодарностью примут все замечания и предложения по данному пособию и учтут их в дальнейшей работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Периодическая система

Пе- рио- ды	Группы											
	I		II		III		IV		V			
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B		
1	(H)											
2	3 Li 6,941 2s ¹ ЛИТИЙ		4 Be 9,01218 2s ² БЕРИЛЛИЙ		5 B 10,81 2s ² 2p ¹ БОР		6 C 12,011 2s ² 2p ² УГЛЕРОД		7 N 14,0067 2s ² 2p ³ АЗОТ			
3	11 Na 22,989 3s ¹ НАТРИЙ		12 Mg 24,305 3s ² МАГНИЙ		13 Al 26,98 3s ² 3p ¹ АЛЮМИНИЙ		14 Si 28,086 3s ² 3p ² КРЕМНИЙ		15 P 30,97376 3s ² 3p ³ ФОСФОР			
4	19 K 39,098 4s ¹ КАЛИЙ		20 Ca 40,08 4s ² КАЛЬЦИЙ		21 Sc 44,96 3d ¹ 4s ² СКАНДИЙ		22 Ti 47,90 3d ² 4s ² ТИТАН		23 V 50,9414 3d ³ 4s ² ВАНАДИЙ			
	29 Cu 63,546 3d ¹⁰ 4s ¹ МЕДЬ		30 Zn 65,38 3d ¹⁰ 4s ² ЦИНК		31 Ga 69,72 4s ² 4p ¹ ГАЛЛИЙ		32 Ge 72,59 4s ² 2p ² ГЕРМАНИЙ		33 As 74,9216 4s ² 4p ³ МЫШЬЯК			
5	37 Rb 85,467 5s ¹ РУБИДИЙ		38 Sr 87,62 5s ² СТРОНЦИЙ		39 Y 88,906 4d ¹ 5s ² ИТРИЙ		40 Zr 91,22 4d ² 5s ² ЦИРКОНИЙ		41 Nb 92,9064 4d ⁴ 5s ¹ НИОБИЙ			
	47 Ag 107,868 4d ¹⁰ 5s ¹ СЕРЕБРО		48 Cd 112,40 4d ¹⁰ 5s ² КАДМИЙ		49 In 114,82 5s ² 5p ¹ ИНДИЙ		50 Sn 118,69 5s ² 5p ² ОЛОВО		51 Sb 121,75 5s ² 5p ³ СУРЬМА			
6	55 Cs 132,90 6s ¹ ЦЕЗИЙ		56 Ba 137,34 6s ² БАРИЙ		57 La* 138,91 5d ¹ 6s ² ЛАНТАН		72 Hf 178,49 5d ² 6s ² ГАФНИЙ		73 Ta 180,946 5d ³ 6s ² ТАНТАЛ			
	79 Au 196,9665 5d ¹⁰ 6s ¹ ЗОЛОТО		80 Hg 200,59 5d ¹⁰ 6s ² РТУТЬ		81 Tl 204,37 6s ² 6p ¹ ТАЛЛИЙ		82 Pb 207,2 6s ² 6p ² СВИНЕЦ		83 Bi 208,9804 6s ² 6p ³ ВИСМУТ			
7	87 Fr [223] 7s ¹ ФРАНЦИЙ		88 Ra [226] 7s ² РАДИЙ		89 Ac** [227] 6d ¹ 7s ² АКТИНИЙ		104 Ku [261] 6d ² 7s ² КУРЧАТОВИЙ		105 Ns [261] НИЛЬСБОРИЙ			
*ЛАНТАНОИДЫ												
58 Ce 140,12 ЦЕРИЙ		59 Pr 140,9077 ПРАЗЕОДИМ		60 Nd 144,24 НЕОДИМ		61 Pm [145] ПРОМЕТЕЙ		62 Sm 150,4 САМАРИЙ		63 Eu 151,96 ЕВРОПИЙ		64 Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ
**АКТИНОИДЫ												
65 Th 232,038 ТОРИЙ		66 Pa [231] ПРОТАКТИНИЙ		67 U 238,029 УРАН		68 Np [237] НЕПТУНИЙ		69 Pu [244] ПЛУТОНИЙ		70 Am [244] АМЕРИЦИЙ		71 Cm [247] КЮРИЙ

элементов Д.И. Менделеева

ЭЛЕМЕНТОВ						
VI		VII		VIII		
A	B	A	B	A	B	
		1 H 1,0079 1s ¹ ВОДОРОД	2 He 4,00260 1s ² ГЕЛИЙ			
8 O 15,9994 2s ² 2p ⁴ КИСЛОРОД	9 F 18,99840 2s ² 2p ⁵ ФТОР		10 Ne 20,179 2s ² 2p ⁶ НЕОН			
16 S 32,06 3s ² 3p ⁴ СЕРА	17 Cl 35,453 3s ² 3p ⁵ ХЛОР		18 Ar 39,948 3s ² 3p ⁶ АРГОН			
24 Cr 51,996 3d ⁵ 4s ¹ ХРОМ	25 Mn 54,9380 3d ⁵ 4s ² МАРГАНЕЦ		26 Fe 55,847 3d ⁶ 4s ² ЖЕЛЕЗО	27 Co 58,93 3d ⁷ 4s ² КОБАЛЬТ	28 Ni 58,70 3d ⁸ 4s ² НИКЕЛЬ	
34 Se 78,96 4s ² 4p ⁴ СЕЛЕН	35 Br 79,904 4s ² 4p ⁵ БРОМ		36 Kr 83,80 4s ² 4p ⁶ КРИПТОН			
42 Mo 95,94 4d ⁵ 5s ¹ МОЛИБДЕН	43 Tc [97] 4d ⁵ 5s ² ТЕХНЕЦИЙ		44 Ru 101,07 4d ⁷ 5s ¹ РУТЕНИЙ	45 Rh 102,91 4d ⁸ 5s ¹ РОДИЙ	46 Pd 106,4 4d ¹⁰ 5s ⁰ ПАЛЛАДИЙ	
52 Te 127,60 5s ² 5p ⁴ ТЕЛЛУР	53 I 126,9045 5s ² 5p ⁵ ЙОД		54 Xe 131,30 5s ² 5p ⁶ КСЕНОН			
74 W 183,85 5d ⁴ 6s ² ВОЛЬФРАМ	75 Re 186,207 5d ⁵ 6s ² РЕНИЙ		76 Os 190,2 5d ⁶ 6s ² ОСМИЙ	77 Ir 192,22 5d ⁷ 6s ² ИРИДИЙ	78 Pt 195,09 5d ⁹ 6s ¹ ПЛАТИНА	
84 Po [209] 6s ² 6p ⁴ ПОЛОНИЙ	85 At [210] 6s ² 6p ⁵ АСТАТ		86 Rn [222] 6s ² 6p ⁶ РАДОН			
106 E-W [263]	107 E-Re [261]		108 E-Rn			
65 Tb 158,925 ТЕРБИЙ	66 Dy 162,50 ДИСПРОЗИЙ	67 Ho 164,9304 ГОЛЬМИЙ	68 Er 167,26 ЭРБИЙ	69 Tm 168,9342 ТУЛИЙ	70 Yb 173,04 ИТТЕРБИЙ	71 Lu 140,12 ЛЮТЕЦИЙ
97 Bk [247] БЕРКЛИЙ	98 Cf [251] КАЛИФОРНИЙ	99 Es [254] ЭЙНШТЕЙНИЙ	100 Fm [257] ФЕРМИЙ	101 Md [258] МЕНДЕЛЕВИЙ	102 (No) [259] (НОБЕЛИЙ)	103 (Lr) [260] (ЛОУРЕНСИЙ)

Относительная электроотрицательность элементов

H 2,1																He —	
Li 1,0	Be 1,47											B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,00	Ne —
Na 0,97	Mg 1,23											Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83	Ar —
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74	Kr —
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21	Xe —
Cs 0,86	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Jr 1,55	Pt 1,46	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90	Rn —
Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1,00															
Ce 1,08	Pr 1,08	Nd 1,07	Pm 1,07	Sm 1,07	Eu 1,01	Gd 1,11	Tb 1,10	Dy 1,10	Ho 1,10	Er 1,11	Tm 1,11	Yb 1,06	Lu 1,14				
Th 1,11	Pa 1,14	U 1,22	Np 1,22	Pu 1,2	Am 1,2	Cm 1,2	Bk 1,2	Cf 1,2	Es 1,2	Fm 1,2	Md 1,2	No 1,2	Lr —				

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: Учеб. для хим. и хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
2. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия: Учеб. пособие для вузов. – СПб: Химия, 1995. – 624 с.
3. Общая химия в формулах, определениях, схемах: Учеб. пособие / И.Е. Шиманович, М.Л. Павлович, В.Ф. Тикавый, П.М. Малашко; Под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн.: Універсіэцкое, 1996. – 528 с.
4. Слета Л.А. Химия: Справ. – Харьков: Фолио; Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 496 с.
5. Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для техн. направ. и спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
6. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: Химия металлов: В 2 т. – М.: Мир. – Т. I, 1971. – 560 с.; Т. II, 1972. – 871 с.
7. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. Изд. третье, перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1983. – 743 с.
8. Зайцев О.С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества. – М.: Высш. шк., 1983. – 248 с.
9. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. – М.: Химия, 1990. – 332 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	4
1.1. Основные химические понятия	4
1.2. Основные законы химии.....	7
Вопросы для самоконтроля.....	9
Задания для контрольной работы.....	10
Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА	11
2.1. Строение ядра. Протонно-нейтронная теория	12
2.2. Двойственная природа электрона	13
2.3. Волновая функция и волновое уравнение	15
2.4. Квантовые числа. Атомные орбитали	15
2.5. Структура электронных оболочек атомов	19
2.6. Основные принципы распределения электронов в атоме.....	22
2.7. Изображение электронной структуры атомов при помощи электронных формул и квантовых ячеек	23
2.8. Об индивидуальности каждого химического элемента	25
Вопросы для самоконтроля.....	27
Задания для контрольной работы.....	28
Глава 3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ.....	28
3.1. Три этапа работы Д.И. Менделеева над проблемой систематики химических элементов.....	29
3.2. Современная формулировка периодического закона.....	31
3.3. Структура современной периодической системы элементов	31
3.4. Обзор закономерностей, выражаемых периодической системой элементов	35
3.5. Закон Мозли.....	46
Вопросы для самоконтроля.....	47
Задания для контрольной работы.....	47
Глава 4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	48
4.1. Основные принципы взаимодействия атомов	48
4.2. Типы химической связи	51
4.3. Слабые межмолекулярные взаимодействия	84
Вопросы для самоконтроля.....	86
Задания для контрольной работы.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	89
ПРИЛОЖЕНИЕ	90
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	93

Учебное издание

ОРЛИН Николай Александрович
КУЗУРМАН Валентина Алексеевна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Часть 1

Редактор И.А. Арефьева
Корректор В.В. Гурова
Компьютерная верстка К.Г. Солнцев
Дизайн обложки Е.Г. Ратников

ЛР № 020275. Подписано в печать 20.12.02.
Формат 60×84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,58. Уч.-изд. л. 5,89. Тираж 500 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.