



**А. А. Нестеров
Е. М. Баян**

Вещество как предмет химии



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. А. Нестеров, Е. М. Баян

ВЕЩЕСТВО КАК ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Учебник

Ростов-на-Дону – Таганрог
Издательство Южного федерального университета
2018

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Н56

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор
Южного федерального университета *В. В. Луков*;
кандидат химических наук, доцент Донского государственного
технического университета *Л. Е. Пустовая*

Нестеров, А. А.

Н56 Вещество как предмет химии : учебник / А. А. Нестеров,
Е. М. Баян ; Южный федеральный университет. – Ростов-на-
Дону: Издательство Южного федерального университета,
2018. – 164 с.

ISBN 978-5-9275-3017-5

Учебник соответствует базовой части программы по дисциплине «Введение в специальность» направления подготовки 04.05.01 – «Фундаментальная и прикладная химия». В нем на доступном вчерашним школьникам уровне изложены современные представления о веществе как о предмете химии, содержатся материалы для подготовки к семинарским занятиям и задания для самоконтроля.

Предназначен для студентов химических факультетов учреждений высшего образования при изучении дисциплин «Введение в специальность», «Общая химия» и «Неорганическая химия», а также может быть использован студентами других естественно-научных факультетов (в рамках химических курсов любого уровня) и школьниками для более детального рассмотрения теоретических основ современной химии.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

ISBN 978-5-9275-3017-5

© Южный федеральный университет, 2018
© Нестеров А. А., Баян Е. М., 2018
© Оформление. Макет. Издательство
Южного федерального университета, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ КАК СОВОКУПНОСТЬ НАУК О МАТЕРИИ	11
1.1. Понятие материи	11
1.2. Взаимодействие материальных объектов	18
1.3. Структура, цели и задачи естествознания	19
1.4. Основные этапы развития химических знаний	24
Вопросы и задания для самоконтроля	30
2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ИОНОВ	31
2.1. Экспериментальные доказательства сложности строения атома	32
2.2. Первые атомные модели	34
2.3. Современные представления о строении атома	45
2.4. Квантовая механика и строение атома	49
Вопросы и задания для самоконтроля	62
3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	64
3.1. История открытия Периодической системы химических элементов	64
3.2. Современная формулировка закона Менделеева. Структура Периодической системы	69

3.3. Изменение атомных свойств элементов по подгруппам и периодам ПСХЭ	76
Вопросы и задания для самоконтроля	91
4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ТЕОРИЯХ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	92
4.1. Теория электрохимического дуализма	92
4.2. Теория валентности	93
4.3. Теория ионной химической связи	95
4.4. Теория поляризации	100
Вопросы и задания для самоконтроля	121
5. СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ С НАНАПРАВЛЕННЫМ ХАРАКТЕРОМ СВЯЗИ	123
5.1. Кристаллические фазы	123
5.2. Теория электронного газа	139
Вопросы и задания для самоконтроля	142
ГЛОССАРИЙ	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	148
ПРИЛОЖЕНИЯ	149
Приложение А. Орбитальные радиусы атомов элементов первого – шестого периодов	151
Приложение Б. Энергия (потенциалы) ионизации атомов элементов первого – шестого периодов	154
Приложение В. Энергия сродства к электрону атомов элементов первого – четвертого периодов	158
Приложение Г. Таблица электроотрицательности химических элементов по Полингу (Pauling)	159

ВВЕДЕНИЕ

Учебник «Вещество как предмет химии» имеет целью при изучении дисциплины «Введение в специальность» сформировать у студентов первичную теоретическую базу, которая в дальнейшем позволит на современном уровне усвоить материал неорганической, аналитической, физической и органической химии. Необходимость такого курса при изучении химической части программы подготовки специалистов по направлению «Фундаментальная и прикладная химия» и бакалавров по направлению «Химия» вытекает из предмета химии: разработка методов синтеза веществ и изучение их свойств, изменений и превращений. Свойства же веществ определяются их качественным и количественным составом, строением, а изменение состава или строения прекурсоров, сопровождающееся образованием продуктов реакции с отличным от прекурсоров составом или строением, представляет собой сущность химических превращений. В связи с этим глубокое понимание общих задач химии и изменений в системах, происходящих в процессе химических реакций, невозможно без знания:

- места химии в ряду других естественных наук;
- предмета и методов химии;
- основ теорий строения атома и химической связи;
- строения веществ в различных агрегатных состояниях;
- связи строения атомов отдельных элементов с их расположением в Периодической системе химических элементов (ПСХЭ);
- связи качественного и количественного состава, строения веществ с их физико-химическими свойствами;
- характера и причин изменения свойств простых и сложных веществ элементов в периодах и подгруппах ПСХЭ;
- типов фазовых переходов, аллотропии и полиморфизма;

- алгоритмов описания строения и свойств простых и сложных веществ (химических, физических, физико-химических, сорбционных, каталитических и т. д.), а также способов их синтеза (изготовления).

Кроме этого, залогом успешного освоения любых разделов химии является изучение и понимание языка науки, т. е. четкое различение отдельных терминов и понятий, а также приобретение навыков по их использованию.

Еще одной особенностью химии является ее масштабность: известно порядка пяти миллионов описанных на данный момент индивидуальных веществ, между которыми (теоретически) можно осуществить порядка 10^{40} химических реакций. Это показывает актуальность приобретения знаний и навыков по общим закономерностям протекания химических процессов и факторам, определяющим их развитие, а также по приемам и методам, с помощью которых этими процессами можно управлять и оценивать возможность их осуществления при определенных (или заданных) параметрах системы. Только наличие таких общих знаний и навыков позволяет ориентироваться в бесконечно большом объеме химической информации.

Анализировать химическую информацию и предсказывать результаты химических процессов помогают теоретические концепции, объединяющие теорию вопроса и экспериментальные подтверждения выводов теории. Первичной при анализе возможности протекания процесса является химическая термодинамика. В частности, она позволяет предсказать направление смещения химического равновесия при самопроизвольном протекании химической реакции (при известных значениях ΔG°_{298} , ΔH°_{298} , S°_{298} образования, теплоемкости и исходных концентрациях всех компонентов рассматриваемой системы). Если же параметры указанных характеристик для прекурсоров (исходные вещества – предшественники) не известны, их значения с достаточно высокой точностью могут быть оценены по строению их молекул или кристаллов, но только при условии, что исследователю известна связь между термодинамическими и структурными характеристиками веществ.

С другой стороны, термодинамика позволяет по кинетическим характеристикам прямого и обратного процессов рассчитать, например, мольные доли компонентов в системе, находящейся в состоянии химического равновесия.

В свою очередь, кинетика (наука о скорости и механизмах химических процессов) базируется не только на законах термодинамики, но и на теориях, описывающих строение и состояние атомов, ионов, молекул, кластеров и активных комплексов, которые принимают участие в химических реакциях. С практической точки зрения скорость конкретного процесса и навыки по ее управлению так же важны, как и алгоритмы, определяющие направление смещения химического равновесия в системе при самопроизвольном течении процесса или за счет совершения работы над системой. Понятие же «скорость химической реакции» включает в себя представление об элементарных актах процесса, в рамках которого происходит разрушение одних и возникновение других химических связей, т. е. меняется состав и структура участвующих во взаимодействии частиц. Следовательно, без знания теорий строения вещества и химической связи невозможно понять механизм химических процессов и прогнозировать их развитие. Надо отметить, что указанные теоретические концепции справедливы для любых типов прекурсоров (атомных, ионных, молекулярных), которые в конкретном процессе могут находиться в различных агрегатных состояниях (газообразном, жидком, кристаллическом, аморфном), входить в состав растворов, плазмы и т. д., что также оказывает влияние на термодинамику и кинетику этих процессов.

Необходимость формирования у химиков представлений о строении веществ обусловлена также невозможностью создания без таких знаний материалов с требуемой структурой и совокупностью свойств (сплавы, керамика, стекла, ситаллы, функциональные, композиционные, аморфные, аморфно-кристаллические и т. д.). Кроме этого, теории строения вещества дают возможность построить цельную и гармоническую картину физических, технологических и химических явлений, что определяет качество общетеоретической подготовки специалиста в рамках рассматриваемых направлений: химии, технологии веществ, а также материалов на их основе.

Рассматриваемую дисциплину можно отнести к базовым в общей системе знаний о веществах и их свойствах. При этом программа дисциплины должна быть освоена в первом семестре, т. е. представление материала не может базироваться на знаниях по высшей математике, а ранее полученные слушателями сведения по вопросам строения вещества, сложившиеся на основе школьной программы, противоречивы, скудны и, как правило, имеют мало общего с современными представлениями. Это приводит к необходимости рассмотрения разделов курса преимущественно на качественном уровне (в частности, без применения математического аппарата квантовой механики). Тем не менее изложение материала в учебнике не исключает полностью использования математических алгоритмов в доступной форме, а также общих законов физики. При этом применяемые упрощения на качественном уровне не изменяют сущности основных положений рассматриваемых теорий, что позволяет студентам решать поставленные перед ними задачи, связанные с приобретением знаний и навыков по следующим разделам:

1. Естествознание как совокупность наук о материи.
2. Понятие материи, вещества и поля.
3. Предмет и задачи химии, ее роль в системе естественных наук и практическая значимость.
4. История развития представлений о строении атома (модели Томпсона, Резерфорда, Бора), их роль в создании современных теорий атомных систем.
5. Корпускулярно-волновой дуализм материальных частиц. Теоретическое обоснование наличия у любых материальных объектов волновых и корпускулярных свойств (уравнение де Бройля), а также обоснование особенностей их поведения (принцип неопределенности Гейзенберга).
6. Принципы квантовой механики (уравнение Шредингера, волновая функция в полярной системе координат, графическое отображение изменений значений радиальной и угловых составляющих волновой функции при изменении соответственно величин радиуса – вектора и угловых составляющих). Понятия электронной орбитали, энергетического (электронно-

- го) уровня и подуровня, физический смысл квантовых чисел, методы определения их значений, формы электронных орбиталей.
7. Принцип Паули, определение на его основе (с учетом понятия «электронная орбиталь») строения электронных уровней и подуровней атомов. Понятие относительной энергии подуровней, электронные формулы атомов и простых ионов.
 8. Понятия орбитального, ковалентного, металлического радиусов атома, радиусов ионов, потенциалов (энергий) ионизации, электроотрицательности. Влияние на значения указанных параметров атомов различных факторов (d- и f-сжатие, эффекты экранирования и проникновения, строение и число предвнешних подуровней).
 9. История открытия и этапы развития периодического закона, его формулировки. Понятия элемента и атома, причины и характер изменения основных параметров атомов элементов по периодам и подгруппам. Строение атомного ядра, определение по номеру элемента и атомной массе числа протонов и нейтронов в ядре, числа электронов в атоме, а по средней атомной массе двух изотопов – расчет массового процента каждого из них.
 10. Теория ионной связи и условия ее образования. Энергетическая диаграмма ионной связи, понятия длины и энергии ионной связи. Состав и строение пара, жидкостей и твердых фаз соединений с преимущественно ионным характером связи. Определение координационных чисел катионов и анионов в кристаллах ионных соединений исходя из качественного и количественного состава фазы и соотношения ионных радиусов катионов и анионов, физико-химические свойства этих веществ. Способы расчета энергии ионных кристаллических решеток (термодинамические циклы, например, Борна – Габера), достоинства и недостатки теории ионной связи, а также круг фаз, которые могут быть описаны с помощью этой теории.
 11. Кристаллические фазы. Условия, способствующие формированию плотнейших упаковок атомов (ионов) в кристаллах ряда веществ. Достоинства и недостатки теории электронного

газа, описывающей электронное строение кристаллов металлов, возможность образования в этих системах направленных ковалентных связей и их роль при прогнозе значения энергии кристаллической решетки металла. Ионные кристаллы, правила Полинга.

12. Понятия поляризующего действия и деформируемости электронных орбиталей ионов, способы расчета относительных значений этих параметров, их роль в описании свойств веществ с преимущественно ионным характером связи. Алгоритмы предсказания на основе теории поляризации:

а) изменения температур плавления при переходе от одного ионного соединения к другому;

б) координационных чисел катионов и анионов в различных формах соединений;

в) термической устойчивости фаз;

г) характера электролитической диссоциации гидроксидов и ее степени диссоциации;

д) возможности гидролиза по катиону и аниону, а также степени гидролиза;

ж) окислительно-восстановительных свойств веществ.

В целом в настоящем учебнике рассмотрены общие вопросы естествознания, истории формирования представлений о строении атома и химической связи, изложены основные теории, базирующиеся на электростатических представлениях (в том числе проанализированы основные типы межмолекулярного взаимодействия). Кроме общетеоретических вопросов, обсуждаемых в рамках указанных тем, большое внимание уделено практике описания различных ионных и молекулярных систем, в том числе прогнозу формирования определенных кристаллических структур, их относительной стабильности, изменению физико-химических свойств молекулярных веществ при изменении их состава и строения и т. д.

1. ЕСТЕСТВОЗНАНИЕ КАК СОВОКУПНОСТЬ НАУК О МАТЕРИИ

Термин «естествознание» образован из понятий «естество» (объективная реальность, материя, природа и т. д.) и «знание». Современное естествознание представлено рядом взаимосвязанных наук, предметом которых является материя во всем ее многообразии.

1.1. Понятие материи

- ! Материя; вещество и поле как формы существования материи; структурные виды материи, классификация элементарных частиц.

Под термином *материя* в настоящее время понимается совокупность всех объектов и систем окружающего нас мира, в том числе и тех, которые не известны человечеству. Этот термин включает не только указанные объекты и системы, но и совокупность их свойств, форм движения, взаимодействий, связей и т. д. Материя является объективной реальностью.

Основная характеристика материи – *движение*. Под этим термином понимают любые изменения, происходящие в материальных объектах, в том числе и в результате их взаимодействий между собой. Движение – это свойство и способ существования материи, поэтому окружающий нас мир за счет движения постоянно изменяется (преобразуется). К *химическим видам движения* материи можно отнести, например, любой тип перемещения в пространстве атомов, ионов, молекул, кластеров и все равновесные

и неравновесные процессы (химические реакции) с их участием. Движение осуществляется в пространстве и во времени, которые рассматриваются как формы существования материи. Поэтому пространство и время вне материи (т. е. независимо от нее) немыслимы. Другими словами, окружающая нас действительность – это движущаяся материя, которая существует независимо от нас, а ее наличие фиксируется нашими органами чувств или с помощью различных приборов.

Также характеристиками материи являются дискретность и бесконечное многообразие ее форм. Это означает, что любой материальный объект представляет собой систему, состоящую из более мелких объектов, тем или иным способом соединенных между собой (находящихся во взаимодействии). При этом каждый из этих объектов состоит из еще более мелких объектов и т. д. Число же сочетаний материальных объектов бесконечно велико, что определяет бесконечное многообразие форм материи.

На данном этапе считается, что **материя может быть трех видов: вещество, поле и физический вакуум** (рис. 1). Деление условно, так как внутри вещества имеется поле.

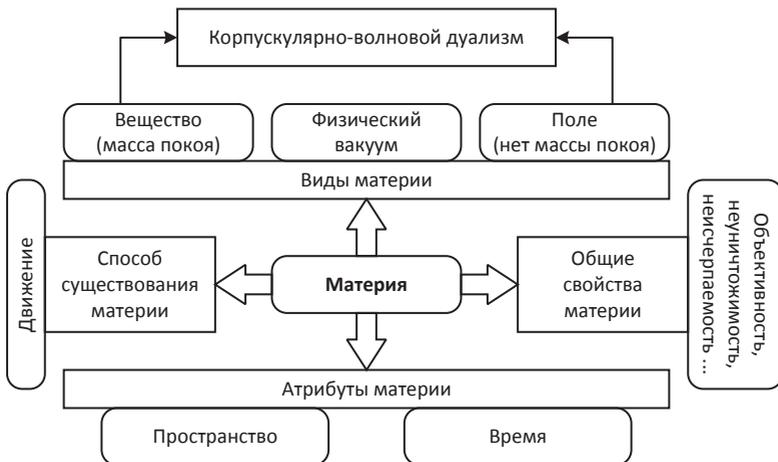


Рис. 1. Материя и ее свойства, виды, атрибуты

К **веществу** относят вид материи, дискретные частицы которого имеют массу покоя.

Масса – одна из основных характеристик материи, определяющая инерционные и гравитационные свойства тел (т. е. взаимодействие материальных объектов с гравитационным полем) при скоростях, намного меньших скорости света. Масса – величина скалярная.

К дискретным объектам вещества относят некоторые элементарные частицы (электрон, протон, нейтрон и т. д.), из которых при их соединении формируются атомы и ионы. В свою очередь, в процессе объединения атомов или ионов образуются молекулы, различные типы кластеров, кристаллических решеток, аморфных тел и другие многочисленные материальные объекты. Из всех известных частиц вещества минимальной массой характеризуется электрон (e) $m_e = 9,11 \cdot 10^{-28}$ г, тогда как масса протона (p) и масса нейтрона (n^0) в 1836 и 1840 раз соответственно больше массы e .

Полем называется вид материи, дискретные частицы которого не имеют массы покоя. Это означает, что понятие массы для них неразрывно связано с их механическим движением (перемещением в пространстве). Например, дискретной частицей электромагнитного поля можно считать фотон, который движется со скоростью порядка 300 000 км/с, и его масса при этом составляет порядка $4 \cdot 10^{-21} m_e$. Поля обеспечивают взаимодействие материальных объектов и их систем. Кроме электромагнитного, выделяют поля гравитационное, магнитное, электрическое, ядерных сил и т. д. В реальных объектах вещество и поле представляют собой единую систему, само существование которой определяется взаимодействием этих двух видов материи: например, протоны, нейтроны и другие элементарные частицы в атомном ядре связаны за счет ядерного поля, e с ядром в атоме – за счет электромагнитного поля и т. д.

Одной из характеристик элементарных частиц, которая описывает их электрическое взаимодействие, является **заряд**. Экспериментально установлено, что заряды бывают двух видов: с учетом взаимного отталкивания или притяжения заряды условно делятся на положительный и отрицательный. В частности, за-

ряду \bar{e} приписывают отрицательный знак, а его значение равно $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Так как модуль заряда \bar{e} наименьший из известных, это значение принято за единицу заряда всех других элементарных частиц и ионов. То есть $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл обозначается как -1 , чему соответствует черточка в символе \bar{e} , тогда заряд p , равный $+1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, обозначается как $+1$. Заряды и прочие свойства некоторых элементарных частиц представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства некоторых элементарных частиц

Частица	Символ	Масса, у. е.*	Заряд**	Спин
Протон	p^+	1,0073	+1	$\pm 1/2$
Нейтрон	n^0	1,0087	0	$\pm 1/2$
Электрон	$e^- (\bar{e})$	0,00055	-1	$\pm 1/2$
Позитрон	e^+	0,00055	+1	$\pm 1/2$
Фотон	γ	0	0	1
Нейтрино	ν	0	0	$\pm 1/2$

* Массы выражены в углеродных единицах у. е. Это единица массы, используемая при оценке масс объектов пикомира, равна 1/12 массы стабильного изотопа углерода (число и протонов, и нейтронов в ядре равно 6, 1 у. е. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г). Синоним – атомная единица массы (а. е. м.).

** Заряд выражен в условных единицах, один равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Развивающее задание: определите в кулонах заряды ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} .

Некоторые дискретные частицы характеризуются величиной, определяющей собственный момент количества движения, не связанного с их перемещением в пространстве как целого. Эта характеристика называется **спин**. Например, спин фотона = 1, а для \bar{e} и p^+ эта характеристика может принимать значения $\pm 1/2$.

Любой материальный объект характеризуется продолжительностью существования (время жизни, стабильность), т. е. рождение и распад – обязательное свойство всех видов материи. К стабильным элементарным частицам относятся \bar{e} и p^+ (время

жизни $5 \cdot 10^{21}$ и $2 \cdot 10^{30}$ лет соответственно). Нейтрон достаточно стабилен только в составе ядер, тогда как изолированный нейтрон имеет время жизни порядка 16 мин и распадается по схеме: $n^0 = p^+ + \bar{e} + \nu$ (ν – нейтрино). Нейтрино и фотон являются рекордсменами по стабильности.

Физический вакуум представляет собой идеальную систему, которая служит для обозначения низшего энергетического состояния квантового поля. Это понятие введено в квантовую теорию поля для объяснения некоторых процессов как начальная точка их развития.

Известные уровни структурирования материи принято условно разделять на четыре типа (рис. 2):

- **пико- и субпикомир**, к которому относятся объекты от атомов и продуктов их ионизации до элементарных частиц (условный радиус объектов от 10^{-10} до 10^{-18} м, время жизни может изменяться от бесконечности до 10^{-24} с). Все они имеют ярко выраженную двойственную природу, обладая как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Эти объекты можно обнаружить только с использованием современной аппаратуры;
- **нано- и микромир** (радиус объектов 10^{-9} – 10^{-5} м) – мир молекул, радикалов, сложных ионов, комплексов, коллоидных частиц, кластеров и т. д.; эти объекты также идентифицируются с помощью аппаратуры;
- **макромир** – объекты радиусом более 10^{-5} м: макромолекулы, живые клетки, частицы различных веществ, живые организмы, в том числе человек и продукты его деятельности. Верхний предел макромира – сотни километров;
- **мегамир** – планеты и их системы, звезды, галактики и их скопления, образующие метагалактики.

Элементарные частицы (порядка 400 частиц и их античастиц) являются объектами субпикомира. Сложное строение части из них, например протона, нейтрона, в настоящее время доказано экспериментально; для других (электрон, нейтрино, фотон) такие данные пока не получены. Возможность существования античастиц впервые теоретически была предсказана П. Дираком (1928 г.) на примере позитрона, «двойника» электрона, имеющего с \bar{e} одина-

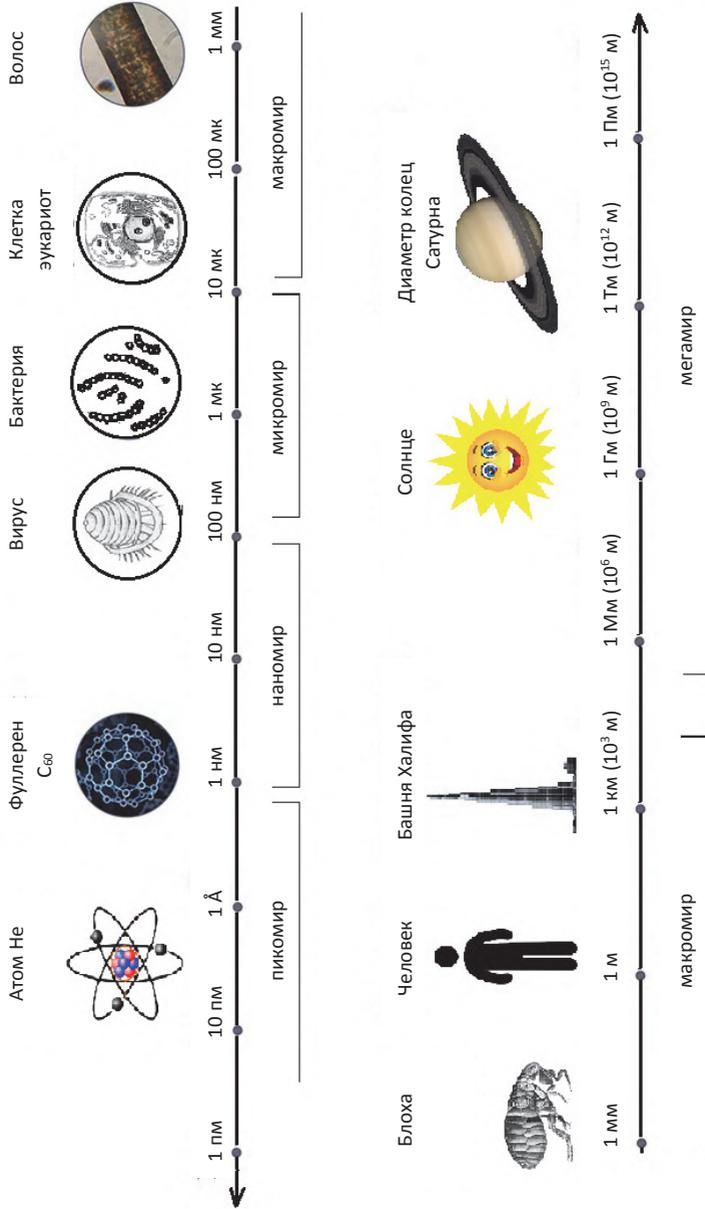


Рис. 2. Уровни структурирования материи

ковую массу, но противоположно заряженного. Позитрон был экспериментально обнаружен в 1932 г. в составе космических лучей. На сегодняшний день доказано, что все элементарные частицы, несущие заряд, имеют свои античастицы. Столкновение частицы и античастицы приводит к аннигиляции – превращению этих частиц в другие элементарные частицы: например, при аннигиляции пары e^- – позитрон образуются фотоны. В настоящее время широко распространена гипотеза о существовании кварков – объектов, из которых формируются более крупные элементарные частицы. Согласно ей, кварки, не существующие вне систем, имеют дробные электрические заряды (т. е. их заряд меньше заряда e^-), а, например, при соединении трех кварков образуются *барионы* (протоны и нейтроны).

В основе классификации элементарных частиц могут лежать их масса, заряд, время жизни, спин и т. д.

Классификация элементарных частиц по массе:

а) фотоны (не имеют массы покоя и движутся со скоростью света);

б) лептоны – легкие частицы (электрон и нейтрино);

в) мезоны – частицы с массой от одной до тысячи масс электрона;

г) барионы – частицы с массой более тысячи масс электрона (протоны, нейтроны).

Классификация элементарных частиц по заряду:

– отрицательные (электрон);

– положительные (протон, позитрон);

– нейтральные (нейтрон, нейтрино).

По времени жизни:

– стабильные (живут более 10^{-10} с);

– нестабильные (живут 10^{-10} – 10^{-24} с);

– квазистабильные (живут 10^{-24} – 10^{-26} с).

Нестабильных элементарных частиц – большинство.

1.2. Взаимодействие материальных объектов

- ! Электрическое и электромагнитное поля как основные виды взаимодействия в веществе; внутриядерные взаимодействия.

Взаимодействие как вид движения характерно для всех материальных объектов. Оно возникает между частицами вещества за счет второго вида материи – поля (гравитационного, электромагнитного, ядерного и т. д.).

Гравитационное взаимодействие (притяжение) реализуется в случае любых материальных объектов, имеющих массу. При увеличении масс взаимодействующих систем гравитационное взаимодействие между ними возрастает. Из всех известных взаимодействий гравитационное (обусловленное, согласно гипотезе, гравитонами – квантами гравитационного поля) имеет минимальную энергию. Радиус его действия неограничен, хотя его энергия быстро снижается по мере удаления объектов друг от друга. Влияние этого взаимодействия на химические процессы ничтожно по сравнению с электромагнитным, но его роль быстро возрастает по мере роста массы объекта.

Электромагнитное взаимодействие (электрическое и магнитное поля) наблюдается между большинством материальных объектов. Его радиус действия неограничен, а энергия выше, чем у гравитационного, хотя и быстро снижается по мере удаления объектов друг от друга. Электромагнитное взаимодействие лежит в основе химической формы движения: образования атомов, молекул, кластеров, активных комплексов, изменения агрегатных состояний и т. д. Электромагнитное взаимодействие обеспечивают фотоны – кванты электромагнитного поля с нулевой массой покоя.

Внутриядерные взаимодействия можно разделить на два вида: сильное и слабое. Первое отвечает за связь нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре (стабильность атомных ядер обеспечивают кварки внутри нуклонов). Слабое взаимодействие характерно для всех элементарных частиц, кроме фотона. Оно обеспечивает

процессы распада элементарных частиц, например явление радиоактивности, и предусматривает образование промежуточных частиц с массой в 100 раз больше массы протонов – промежуточных бозонов. Сильное и слабое внутриядерные взаимодействия имеют очень ограниченный радиус действия.

1.3. Структура, цели и задачи естествознания

! Естествознание как совокупность естественных наук; особенно-
• сти научного познания.

Естествознание – это комплекс научных знаний о природных объектах, явлениях и процессах, рассматриваемых во взаимосвязи.

В современном понимании естествознание – область науки, включающая совокупность естественных наук, взятых как целое.

Число известных в настоящее время естественных наук приближается к сотне, в рамках этих наук существует более двух тысяч дисциплин, при этом их количество имеет тенденцию к дальнейшему росту.

Условно выделяют несколько базовых наук естествознания, к которым можно отнести химию, физику, материаловедение, астрономию, биологию, науки о Земле и т. д. Остальные естественные науки можно рассматривать как подразделы базовых наук, которые призваны решать «пограничные» проблемы. Для этого привлекаются дополнительные (отличные от классических для той или иной базовой науки) теории и методики, что позволяет расширить область компетенций. В рамках химии к таким наукам можно отнести биохимию и фармацевтику, геохимию, космическую химию, электрохимию, квантовую и физическую химию, кристаллохимию, химическую технологию (в том числе нанотехнологию), химию твердого тела, химическую физику и т. д.

Не только химия в целом, но и ее подразделы структурированы с учетом объектов, методик синтеза фаз и интерпретаций

результатов исследований, а также способов их реализации и описания. В частности, к разделам классической химии относятся общая, неорганическая, аналитическая и органическая химия. В свою очередь, неорганическая химия включает химию s-, p-, d- и f-элементов; химию комплексных (координационных) соединений; химию конденсированных состояний; химию простых веществ (в том числе металлов), силикатов, фаз внедрения, строительных, композиционных и функциональных материалов, а также многочисленные классические и новые инструментальные методики идентификации продуктов синтеза и промышленного производства и т. д.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на большое число дисциплин, соответствующих понятию «естествознание», **они не охватывают всех объектов окружающего нас мира и ни одна из известных на данный момент теорий не способна описать все бесконечное многообразие этих объектов и их взаимодействий.**

В целом естествознание, возникшее из потребностей практики, рассматривает окружающий нас мир как единую систему, а отдельные естественные науки описывают ее с различных точек зрения. При этом выводы естественных наук, а также выявленные ими закономерности функционирования окружающего мира не противоречат друг другу, а только дополняют и обогащают. Они выступают основой не только практической деятельности человечества, но и философских концепций в различных цивилизациях, а созданные на их базе технологии во все времена формировали образ жизни человека, что отражено в названиях периодов развития человечества.

Развивающее задание: вспомните, какие эпохи человеческой истории, характеризующиеся ведущей ролью изделий из определенного материала, выделяют археологи.

Естествознание постепенно расширяет наши представления об окружающем мире, уровнях его структурирования и о причинно-следственных связях. К относительно недавним его прорывным достижениям можно отнести:

- теорию относительности, которая коренным способом изменила представления о пространственно-временной организации материи;
- расширение представлений о типах естественных процессов (в рамках наук о космосе);
- информационную революцию, связанную с созданием как принципиально новых алгоритмов передачи информации, так и функциональных материалов, обеспечивших изготовление систем, способных практически реализовывать эти алгоритмы, и т. д.

В связи с тем что химия является одной из естественных наук, кратко остановимся на самом понятии «наука».

Обобщенной целью любой естественной науки является обретение или расширение знаний по основному объекту исследования – материи, а также выявление законов ее существования и движения. Наука базируется только на совокупности объективных законов, выводы которых подтверждаются экспериментальным или расчетным путем. Носителями научных знаний в первую очередь являются ученые, использующие в своей работе научное оборудование, специальные методики исследований, а также системы научной информации. Для остальных жителей Земли научная информация доносится в виде обобщенных выводов, рекомендаций или постулатов. Большинство людей научные достижения в практическом плане ощущают в виде новых конкретных изобретений, повышающих качество их жизни.

Необходимо отметить, что наука – это относительно новое направление деятельности человека. По разным оценкам, ее зарождение относится к XVI–XVIII вв., т. е. к периоду, когда уже достигли расцвета такие виды человеческой деятельности, как искусство, философия и религия. Однако развитие науки происходило стремительно (с точки зрения исторических масштабов), что позволило ей уже в XVIII в. занять важное место в формировании прежде всего европейского социума. На этом этапе наука решала только вопросы, связанные с пониманием функционирования материальных объектов. Однако уже в начале XIX в. наметились связи науки с производством, которые быстро расширились, что привело соз-

данию новых и модернизации известных отраслей промышленности, технологий, изделий и систем, т. е. наука стала определять развитие промышленности.

Говоря о темпах развития науки, следует отметить, что они постоянно возрастают. Так, временные интервалы удвоения объема научной информации в XX в. изменялись в среднем от 25–30 лет в его начале до 7–10 лет в его конце. Поэтому более 90 % всех важнейших научно-технических достижений человечества приходится на XX – начало XXI в.

Темпы развития отдельных естественных наук не одинаковы: наибольшая скорость роста объема научной информации отмечается для химии и биологии, а также для теории и практики IT-технологий и технологий функциональных и конструкционных материалов (в том числе композиционных).

Исследования в современном естествознании условно подразделяются на фундаментальные и прикладные. Для их реализации широко используется современная экспериментальная и опытно-промышленная база, что требует значительных материальных затрат (2–3 % ВВП в развитых странах). Расширение значимости науки для жизни современного общества и масштабов научной сферы (число решаемых задач, объектов исследований, возникновение новых типов деятельности и т. д.) требует увеличения числа людей, занятых в данной области. В частности, с начала XIX до начала XXI в. количество таких людей возросло примерно в 5000 раз.

В настоящий момент экономическое развитие любого государства невозможно без новых технологий: только их создание может обеспечить быстрое накопление и практическую реализацию научных знаний, что делает научную деятельность приоритетной для всех государств.

Для любой науки характерны:

- системность, т. е. наличие структурирования по последовательно-параллельному механизму;
- промежуточность, т. е. отсутствие способов достижения конечной истины;
- преемственность, т. е. формирование новых знаний на базе предыдущих воззрений, с частичным отрицанием последних;

- относительность, так как взгляды, признанные верными на данный момент, могут оказаться ошибочными при появлении новых экспериментальных данных;
- объективность, так как научные выводы базируются на объективных данных, полученных в результате экспериментов;
- прерывность, т. е. познание целого в рамках изучения отдельных частей;
- предвидение, т. е. возможность предсказания явлений, событий, результатов на основе теорий и обобщений;
- практическая и социальная значимость.

При выполнении научных исследований используются обобщенные и индивидуальные методы, специальные приборы и оборудование, а также научная терминология и особые способы представления научного материала.

Любая наука базируется на данных, полученных в процессе научных исследований, которые условно делятся на экспериментальные и теоретические. Экспериментальные исследования представляют собой совокупность опытов, призванных выявить те или иные закономерности поведения систем. Теоретические исследования позволяют на основе существующих теорий и закономерностей с привлечением тех или иных алгоритмов или специальных программ предсказать развитие событий, тех или иных действий или результаты опытов.

Как правило, план научного исследования строится по следующей схеме: на основании фактов и наблюдений выдвигается **гипотеза** (научное предположение, базирующееся на ранее известных фактах и теориях) → проводится **эксперимент** (последовательность опытов или действий, призванных подтвердить или опровергнуть гипотезу) → делается **обобщение результатов**. В зависимости от характера последних цикл либо повторяется, либо его результаты используются для совершенствования или создания новых технологий или разделов теорий (рис. 3).

Теорию можно определить как логическую совокупность знаний, подтвержденных экспериментально и позволяющих прогнозировать конечный результат тех или иных действий без их совершения. Истинность любой теории **относительна**. Это связа-

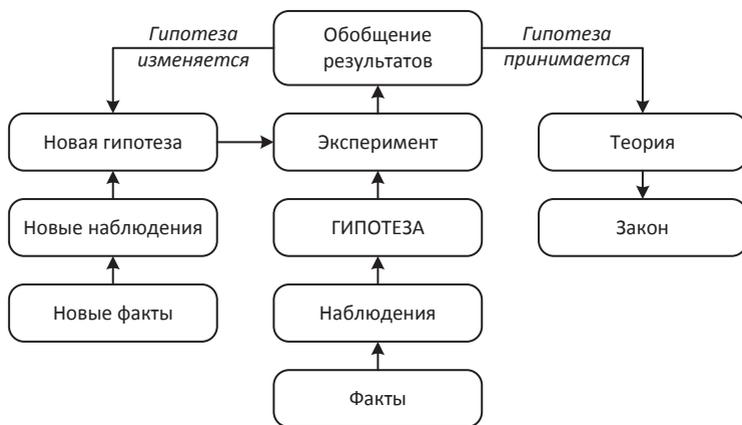


Рис. 3. Структура научного исследования

но с тем, что в лучшем случае она удовлетворительно описывает поведение систем, в достаточно узком интервале параметров их состояния. Кроме этого, как правило, теории в качестве базовой рассматривают идеальную модель системы, которая является тем или иным приближением к реальным объектам. В связи с этим теоретические концепции непрерывно обновляются по мере получения новых экспериментальных данных.

Под термином **концепция** понимается основная идея теории или гипотезы, а также способ трактовки (понимания) явления, алгоритм действий, направленных на достижение поставленной цели.

1.4. Основные этапы развития химических знаний

- Вещество как объект химии; базовые законы химии: закон сохранения массы веществ, закон кратных отношений, закон постоянства состава.

Химию можно определить как науку о строении, составе и функционировании (механизмах превращений) одного из много-

численных уровней структурирования вещества. Этот уровень охватывает материальные объекты, диаметр которых лежит в интервале от десятков пикометров до сотен метров.

Химия нужна человечеству для того, чтобы из природных веществ изготавливать материалы со свойствами, необходимыми для повседневной жизни и производства. Поэтому все химические знания, приобретенные за многие столетия и представленные в виде теорий, законов, методов, технологий, объединяет главная задача химии – создание технологий изготовления веществ с заданной совокупностью свойств. Но это – производственная задача, и, чтобы ее реализовать, нужно уметь из одних веществ синтезировать другие, т. е. осуществлять качественные и количественные преобразования систем. А поскольку качество – это совокупность свойств вещества, то необходимо знать, от чего зависят эти свойства. Иначе говоря, чтобы решить названную производственную задачу, химия должна справиться с теоретической проблемой генезиса (происхождения) свойств вещества. Таким образом, базисом химии является двуединая проблема – изготовление веществ с заданной совокупностью свойств (на достижение ее направлена производственная деятельность человека) и выявление способов, позволяющих технологически управлять этими свойствами (на реализацию этой задачи направлена научно-исследовательская работа ученых).

В общем виде основной вопрос химии – выявление факторов, определяющих условия образования веществ, и факторов, формирующих их свойства, которые подразделяются на внутренние и внешние. К внутренним факторам относятся качественный и количественный состав веществ, а также их строение, а к внешним – изменение параметров состояния систем. При этом физические свойства веществ можно рассматривать как результат их взаимодействия с внешними полями, а химические – как результат изменения параметров состояния системы (например, при повышении температуры или давления) или как результат взаимодействия с партнером по реакции.

Химия как наука относится к одним из молодых разделов естествознания. В качестве ее исходной базы часто называют алхи-

мию, которая ставила своей задачей поиск «философского камня», способного превращать различные вещества (в том числе металлы) в золото, ятрохимию (медицинскую химию), целью которой было создание лекарственных препаратов, а также металлургию. Однако использование человечеством химических процессов началось гораздо раньше и было связано с изготовлением керамики, красителей, обработкой тканей и кожи, выплавкой металлов и т. д., т. е. с созданием тех или иных ремесел, которые отличаются от науки отсутствием теоретических концепций и базируются на совокупности последовательных действий, обоснованность которых подтверждается опытом.

Необходимо отметить, что указанные выше предшественники химии, несмотря на абсурдность ряда своих целей, задач и концепций, сыграли определенную роль в ее становлении, так как в их рамках был разработан ряд методов синтеза и очистки веществ, а также методов их идентификации, описаны некоторые кислоты, основания, оксиды, соли и органические вещества и т. д.

Главной проблемой в формировании химических знаний был вопрос о веществе и его свойствах. Дело в том, что в основе алхимии и ятрохимии лежало учение Аристотеля, согласно которому базой мироздания служат свойства, комбинацией которых можно изготовить любое вещество. При этом под термином «вещество» в то время подразумевался *материал*, т. е. любой объект, из которого можно изготовить то или иное изделие.

Понятие вещества

Первым шагом в формировании современного представления о *веществе* можно считать гипотезу Роберта Бойля (1661 г.), согласно которой первичными объектами являются вещества, обладающие той или иной совокупностью свойств. В свою очередь, вещества образованы неделимыми частицами (*minima naturalia*), которые не могут быть обнаружены с помощью наших органов чувств, в натурфилософии древних греков им соответствует понятие *атом* (т. е. неделимый). Эти частицы, по Бойлю, могут объединяться в кластеры, совокупность которых и есть реальные физические тела. Он также вводит понятия «простое» и «сложное»

вещество. При этом сложное вещество, согласно гипотезе, можно разделить на простые, а при соединении простых веществ можно изготовить сложное. Также важным пунктом данной гипотезы было положение о постоянстве свойства чистого вещества и переменных свойствах смесей.

Закон сохранения массы

Вторым важным шагом в понимании химических процессов стало открытие **закона сохранения массы веществ** системы в процессе протекания химической реакции: **масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции** (М. В. Ломоносов, 1748 г.). Закон являлся обобщением экспериментальных данных по процессам окисления различных металлов кислородом воздуха в запаянных сосудах.

В XX в. было доказано, что этот закон не совсем верен, так как масса (m) и энергия (E) связаны друг с другом уравнением Эйнштейна:

$$E = m \cdot c^2.$$

Так как любой химический процесс сопровождается изменением энергии системы, то суммарные массы прекурсоров и продуктов реакции не могут быть одинаковыми. Однако коэффициентом пропорциональности в уравнении Эйнштейна является c^2 – скорость света, т. е. очень большая величина. Поэтому даже немалый тепловой эффект химической реакции (порядка 1000 кДж/моль) способен только незначительно изменить массу системы:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2,$$

$\Delta m = 1$ г, что соответствует изменению энергии системы на $9 \cdot 10^{10}$ кДж.

Несмотря на то что с теоретической точки зрения закон не верен, он на долгие годы стал основой для расчета различных химических процессов и явился косвенным подтверждением гипотезы Бойля.

Таким образом, законом сохранения массы веществ можно пользоваться для реакций, протекающих с небольшими тепловы-

ми эффектами. На основании этого закона проводятся все расчеты по уравнениям химических реакций.

Закон кратных отношений

Решающий шаг в формировании химии как науки был сделан Джоном Дальтоном (1803 г.), открывшим **закон кратных отношений**: *если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же массовым количеством другого, относятся между собой как небольшие целые числа*. Это означает, что для перехода, например, от одного оксида азота к другому к исходному веществу необходимо добавить строго определенную массу кислорода, что доказывает дискретность вещества, т. е. правильность основных выводов гипотезы Р. Бойля:

N_2O	N_2O_2 (NO)	N_2O_3	N_2O_4 (NO ₂)	N_2O_5
28/16	28/32	28/48	28/64	28/80
$16/16 = 1$	$32/16 = 2$	$48/16 = 3$	$64/16 = 4$	$80/16 = 5$

Таким образом, соотношение атомов кислорода в молекулах этих соединений, приходящихся на два атома азота, выглядит как 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Закон постоянства состава

Вслед за этим разрешился и спор по второму положению гипотезы Бойля, которое касалось постоянства свойств чистого вещества. Для доказательства этого положения не хватало только одного – определения, какое вещество может быть названо «чистым». В результате дискуссии между Ж. Прустом и К. Л. Бертолле (1801–1806 гг.), посвященной вопросу о том, какие объекты должны быть отнесены к химическим соединениям, к простым веществам и к смесям, Ж. Прустом был предложен **закон постоянства состава**, который определял *индивидуальное химическое соединение как систему, обладающую, в отличие от смеси, постоянным количественным и качественным составом, который не зависит от способа ее получения*. Этот вывод был сделан Прустом на ос-

нове изучения состава и свойств целого ряда веществ, синтезированных различными методами. Теоретическим же обоснованием закона Пруста стал закон кратных отношений Дальтона.

Развивающее задание: самостоятельно определите границы применимости и практическое значение всех рассмотренных в данной главе законов.

Однако современные исследования показывают, что закон Пруста безоговорочно применим только к **молекулярным веществам**, представляющим собой совокупность молекул, между которыми образуются межмолекулярные связи. При этом в состав молекул вещества должен входить только один изотоп каждого из атомов элементов, образующих молекулу. Например, в воде соотношение масс водорода и кислорода $m(2H) : m(O) = 1 : 8$, а в тяжелой воде – $m(2D) : m(O) = 1 : 4$, так как масса дейтерия в два раза больше массы протия.

Во всех остальных случаях индивидуальные вещества имеют переменный количественный состав, параметры которого зависят от способа их получения и параметров системы. Соединения переменного состава (нестехиометрические соединения), представления о составе которых не регламентируются законами кратных отношений и постоянства состава, называются **бертоллидами** в честь К. Л. Бертолле. К бертоллидам относятся как многие бинарные соединения: интерметаллиды, оксиды, сульфиды, карбиды, гидриды и т. д., так и более сложные по составу вещества. Например, состав оксидов Fe(II), Co(II), Ni(II) не ЭО, а Э_{1-x}O, кристаллические галогениды s- и некоторых d-элементов имеют дефекты в анионной подрешетке, например NaCl_{1-x} и т. д. В то же время все молекулярные вещества (имеют постоянный качественный и количественный состав, не зависящий от способа их получения) в отличие от бертоллидов было предложено называть **дальтонидами**. Но сегодня необходимость в этом термине отпала, так как понятие «молекулярное вещество» включает в себя и положение о постоянстве состава.

В течение последующих 50 лет произошло разделение двух понятий: атом и элемент. Первое означало отдельную неделимую

частицу определенного вида, а второе – совокупность атомов определенного вида, реальной формой которой считалось **простое вещество** (вещество, образованное из одинаковых атомов). Именно эта терминология (связанная с понятиями атома и элемента) использована в дальнейших теоретических концепциях и обобщениях (периодический закон, теория Бутлерова и т. д.). Необходимо подчеркнуть, что по мере развития представлений о строении атомов и вещества указанный смысл этих терминов изменился, на это следует обратить внимание при изучении последующих разделов учебника.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Приведите формы существования материи и опишите их свойства.
2. Раскройте основные характеристики и свойства элементарных частиц.
3. Соотнесите понятия «естествознание» и «естественные науки».
4. Выделите основные уровни структурирования материи.
5. Что такое «наночастицы»?
6. Какие элементарные частицы входят в состав атома?
7. Приведите классификации элементарных частиц по массе, заряду, времени жизни и спину.
8. Сформулируйте основные законы химии и укажите границы их применения.
9. В чем отличие дальтони́дов от бертолли́дов?
10. Для каких типов соединений характерно образование дальтони́дов, а для каких – бертолли́дов?

2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ИОНОВ

Формирование любого понятия происходит в результате последовательных обобщений экспериментальных данных, по мере формирования гипотез, их проверки за счет проведения новых экспериментов и т. д. Как отмечалось выше, в этом заключается алгоритм любого научного исследования. Поэтому для студентов-химиков важным является материал, который представляет алгоритм научного исследования на примере развития взглядов о строении атома и позволяет понять высокую оценку современниками промежуточных атомных моделей, авторы которых стали лауреатами Нобелевской премии (Э. Резерфорд и Н. Бор).

В связи с этим в данной главе рассматриваются опытные данные, позволившие сделать вывод о сложности строения атома, понять логику авторов первых моделей атома (Д. Д. Томсон, Э. Резерфорд, Н. Бор и Бор – Зоммерфельд), их доказательную базу, разделить заключения, основанные на эксперименте и на предположениях, оценить достоинства и недостатки каждой из моделей, а также выяснить причины, вызвавшие необходимость появления современной модели, базирующейся на квантовой механике. В третьей части данной главы изложены современные квантово-механические представления о строении атома; на основании уравнения Шредингера (аналог уравнений Ньютона для классической механики) введены понятия квантовых чисел, оперируя которыми можно описать строение энергетических уровней атомов и правила распределения электронов по атомным орбиталям; приведены конкретные примеры определения строения атомов элементов.

2.1. Экспериментальные доказательства сложности строения атома

- Анализ поведения частиц вещества в электромагнитном поле, а также анализ спектров атомов позволили сделать вывод о сложном строении атома.

На основе материала, представленного во введении, можно сделать вывод, что в конце XIX в. в естественных науках сложилось представление об атоме как о *мельчайшей* и *неделимой* частице материи. Однако ряд открытий, сделанных на рубеже XIX–XX вв., опровергли эти представления.

К первым из них относится открытие катодных лучей. Начало исследования данного явления относится к 1855 г., когда стеклодув Г. Гейслер создал герметичную систему, состоящую из стеклянной трубки с металлическими электродами на ее противоположных концах. Затем он наполнил трубку инертным газом при давлении менее 0,1 атм, таким как неон или аргон (рис. 4).

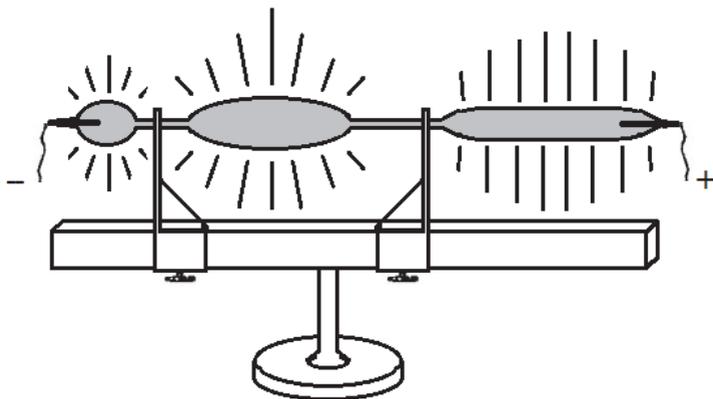


Рис. 4. Трубка Г. Гейслера

Если между электродами в этой трубке создать электрическое напряжение в несколько десятков тысяч вольт, то газ начинает

светиться за счет возникающего в нем электрического разряда, при этом цвет свечения индивидуален для каждого состава газа.

В 1858 г. Ю. Плюккер при более низком давлении газа в трубке наблюдает зеленоватое свечение ее стенок в области, прилегающей к аноду, и делает предположение, что оно вызвано неизвестным излучением, которое распространяется от катода к аноду. Плюккер называет его **катодными лучами**. В 1880–1895 гг. А. Шустер и Ж. Перрен на основе проведенных экспериментов по отклонению катодных лучей в электромагнитном поле пришли к выводу, что они представляют собой совокупность отрицательно заряженных частиц. Дальнейшее изучение катодных лучей (Д. Д. Томсон, 1897 г.) показало, что для частиц, входящих в состав катодных лучей, значение отношения их заряда к массе не зависит от состава газа в трубке, а объем самих частиц значительно меньше, чем объем самых маленьких атомов. Эти частицы были названы **электронами** (e). Их заряд ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) был измерен Р. Милликеном в 1910–1914 гг., а масса e оказалась равной $9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, что составляет примерно $1/1850$ массы самого маленького из известных атомов – атома водорода.

В связи с тем что открытие электрона *опровергло представление об атоме как о мельчайшей частице материи*, т. е. в значительной степени изменило представление человека об окружающем его мире, авторы этого открытия Д. Д. Томсон (в 1906 г.) и Р. Милликен (в 1923 г.) были удостоены звания лауреатов Нобелевской премии по физике.

Вторым важнейшим открытием, которое помогло понять сложность строения атома, можно считать **явление радиоактивности**. В 1896 г. А. Беккерель обнаружил, что фотопластинка, находящаяся вблизи частиц солей урана, «засвечивается», т. е. испытывает воздействие излучения, которое характеризуется высокой энергией.

В 1899 г. Э. Резерфорд установил, что излучение, создаваемое солями урана, в электромагнитном поле распадается на три потока (рис. 5):

- поток, отклоняющийся в сторону отрицательно заряженной пластины и состоящий из частиц с массой 4 у. е., которые получили название α -частиц (ядра атома гелия с зарядом $+2$);

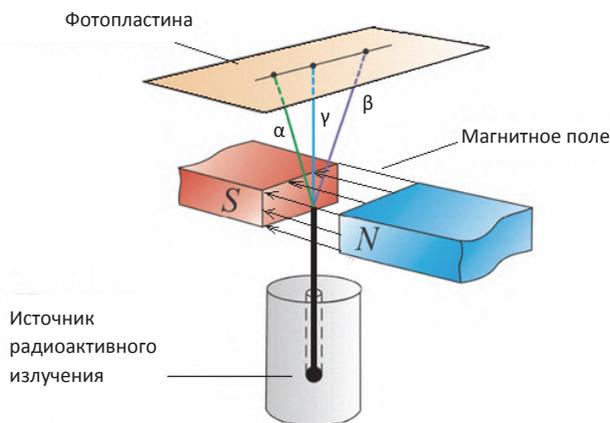


Рис. 5. Схема опыта по расщеплению радиоактивного излучения

- поток, отклоняющийся в сторону положительно заряженной пластины, который представляет собой поток электронов (β -излучение);
- поток, не взаимодействующий с электромагнитным полем, который является электромагнитным излучением с очень короткой длиной волны (γ -излучение).

Данный опыт позволил обнаружить сложный состав радиоактивного излучения.

Таким образом, открытие явления радиоактивности, которое его авторами определялось как процесс самопроизвольного разрушения атома, *опровергло представление об атоме как неделимой частице.*

2.2. Первые атомные модели

- Атом электронейтрален, состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов,двигающихся
- вокруг ядра.

Итак, результаты исследования природы катодных лучей и радиоактивности показали, что в состав веществ входят электроны. Исходя из объемов \bar{e} и атомов, было высказано предположение, что \bar{e} входят в состав атомов, а так как атом – электронейтральная частица, то отрицательный заряд электронов в нем должен быть скомпенсирован положительным зарядом, в той или иной форме. Указанное предположение стало основой для выдвижения возможных моделей строения атома, рассмотрим несколько наиболее значимых из них.

«Пудинговая модель» Томсона

Первой является модель Джозефа Джона Томсона, который предположил, что атом представляет собой частицу, объем которой заполнен положительно заряженной материей (так называемое «тесто»), а электроны равномерно распределены внутри атома, как изюм в пудинге. Продолжая развивать идею, Д. Д. Томсон высказал догадку, что расположение \bar{e} в атоме является упорядоченным (в плоскости концентрических колец), и предложил метод, позволяющий определять число \bar{e} в единице объема системы, основанный на рассеивании рентгеновских лучей.

Модель Резерфорда (планетарная)

С целью экспериментального доказательства представлений Д. Д. Томсона о строении атома Э. Резерфорд в 1908–1911 гг. ставит ряд опытов по рассеиванию α -частиц металлическими пластинами толщиной порядка $5 \cdot 10^{-4}$ мм. Для фиксации траектории полета α -частиц использовался круговой люминесцентный экран, удар α -частицы фиксировался как вспышка, которую можно было наблюдать в микроскоп (рис. 6).

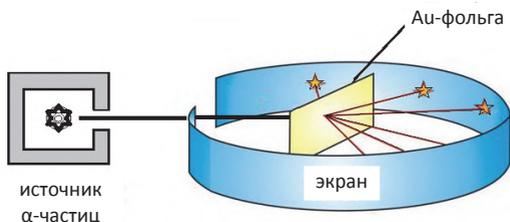


Рис. 6. Схема опыта Э. Резерфорда

Идея эксперимента Э. Резерфорда заключалась в следующем: если плотность положительного заряда в атоме высока, то все α -частицы, исходящие от источника, будут упруго отталкиваться от фольги, а если эта плотность мала, то все α -частицы будут беспрепятственно проникать сквозь тонкую фольгу. В процессе эксперимента было установлено, что подавляющее число α -частиц проходят сквозь пластину, не изменяя траектории своего движения, некоторые – отклоняются на больший или меньший угол, а в среднем одна из 10 000 частиц отбрасывается назад. Это позволило предположить, что α -частицы взаимодействуют с положительным зарядом, имеющим высокую плотность. То, что значительная часть α -частиц проходит сквозь пластину, свидетельствует о том, что между положительными зарядами в образце есть промежутки.

С математической точки зрения указанный результат может быть описан как материальный поток, проходящий сквозь пространство, ограниченное размерами пластин, с неравномерно распределенной плотностью положительного заряда (простейший условный аналог – горсть песка, брошенная на плоскую сетку). Алгоритм решения этой задачи (по числу прошедших, отклонившихся и отброшенных частиц) позволяет определить: а) объем областей с высокой плотностью положительного заряда; б) расстояние между этими областями. Проведенные Резерфордом расчеты показали, что диаметр положительного заряда в атоме (который был назван им ядром) на пять порядков меньше, чем диаметр самого атома (по оценке Резерфорда, диаметры ядра и атома составляют 10^{-15} и 10^{-10} м соответственно). При этом с учетом массы e можно утверждать, что практически вся масса атома – это масса его ядра.

Развивающее задание: определите диаметр частицы, находящейся в центре шара диаметром 100 м, если диаметр этой частицы на пять порядков меньше, чем радиус шара. Как (гипотетически) изменится плотность выбранного вами простого вещества, если его собрать из ядер атомов данного элемента, сохраняя исходный порядок расположения частиц?

Таким образом, заслуга Резерфорда состоит в экспериментальном обнаружении атомного ядра, что доказало несостоятельность

«пудинговой модели» и свидетельствовало о необходимости создания новой модели, которая и была предложена Резерфордом. Согласно его гипотезе, **атом представляет собой систему**, в центре которой расположено высокоплотное положительное ядро (диаметр его на пять порядков меньше, чем диаметр атома), вокруг которого по орбитам вращаются электроны. Суммарный заряд \bar{e} и заряд ядра равны между собой по абсолютному значению, поэтому атом электронейтрален. Диаметр атома – это диаметр орбиты \bar{e} , максимально удаленной от ядра. Возникающая за счет вращения \bar{e} центробежная сила компенсирует электростатическое притяжение \bar{e} к ядру.

Данная модель хорошо согласовалась с известными на тот момент явлениями, включая и опыты по рассеянию α -частиц.

Недостатки планетарной модели Резерфорда

1. Противоречит целому ряду фундаментальных физических законов. В частности, предлагаемое ею объяснение стабильности атомов не выдерживало критики. Дело в том, что \bar{e} , вращаясь вокруг положительно заряженного ядра, т. е. при взаимодействии с ним, должен непрерывно излучать энергию в виде электромагнитных колебаний. Потеря \bar{e} энергии должна способствовать декомпенсации между электростатическим притяжением и центробежной силой, связанной с вращением \bar{e} вокруг ядра. Поэтому для восстановления равновесия \bar{e} должен приближаться к ядру и через определенный промежуток времени столкнуться с ним, что приведет к уничтожению атома. Расчеты показывают, что время жизни рассмотренной системы порядка 10^{-8} с, что противоречит представлениям об устойчивости атомов.

2. По модели Резерфорда спектр атомов должен был бы быть сплошным, поэтому экспериментально полученные линейчатые атомные спектры (рис. 7) модель не объясняет.

Атомные спектры являются результатом прохождения электромагнитного излучения, исходящего от высокотемпературных атомных систем (продукты испарения простых веществ), через стеклянные (для видимой части спектра) или кварцевые (для УФ-излучения) призмы, входящие в состав спектрографа. Указанное явление объясняется тем, что показатель преломления (степень

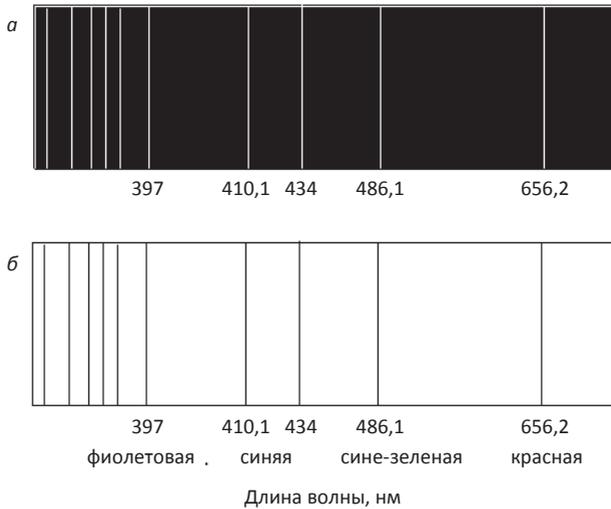


Рис. 7. Спектры испускания (а) и поглощения (б) атома водорода

изменения траектории квантов электромагнитного излучения) определяется их частотой и, как правило, снижается с уменьшением частоты квантов. Поэтому кванты электромагнитного излучения, имеющие разную частоту, а следовательно, и различную длину волны ($\lambda = c/\nu$, где λ – длина волны, c – скорость света, ν – частота излучения), проходя через призмы, в разной степени изменяют свою первоначальную траекторию («преломляются»), что позволяет с помощью спектрографа определить частотный состав квантов исследуемого излучения. Экспериментально установлено, что излучение, исходящее от раскаленных объектов, формирует различные *типы эмиссионных спектров: непрерывные* (излучение раскаленных твердых и жидких тел), *линейчатые* и *полосатые* (излучение соответственно высокотемпературных атомных и молекулярных систем).

Атомные спектры (результат прохождения излучения через призму, который фиксируется электронным или оптическим индикатором) представляют собой совокупность отдельных линий,

разделенных промежутками (см. рис. 7). Это означает, что излучение, исходящее от исследуемых систем, в отличие, например, от солнечного света, состоит из квантов, частота которых изменяется по закону, предусматривающему отсутствие в составе исследуемого излучения квантов подавляющего числа частот. Экспериментально установлено, что атомный спектр каждого из элементов индивидуален – это явление лежит в основе современных методов определения **качественного** состава вещества (т. е. определение элементного состава веществ исследуемой пробы).

Возвращаясь к модели Резерфорда, в рамках которой \bar{e} в атоме должен непрерывно излучать энергию, можно сделать вывод, что она постулирует формирование только сплошного атомного спектра, а это не согласуется с экспериментом.

Таким образом, модель Резерфорда не объяснила экспериментальных данных по спектральным свойствам атомов, однако ее важным достижением было открытие атомного ядра. Поэтому данную модель принято называть «ядерной» (рис. 8).

Дальнейшее изучение атомных спектров (с целью понять причину их возникновения) позволило приблизиться к современному пониманию строения атома. Этому также способствовал рост качества спектрографов, позволивших измерять значения длин волн спектральных линий с точностью $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ %, т. е. получать надежные экспериментальные данные, пригодные для выявления спектральных серий и математического обобщения обнаруженных закономерностей.

Экспериментально установлено, что число линий атомных спектров быстро увеличивается по мере роста числа \bar{e} в составе атомов. Воздействие же на излучающую систему электрического или магнитного поля приводит к расщеплению отдельных спектральных линий (**эффекты Штарка и Зеемана** соответственно).

В связи с тем что число линий в спектре растет по мере увеличения числа \bar{e} , входящих в состав атомов, можно сделать вывод, что наименьшее число линий можно ожидать в спектре атомов водорода. Действительно, этот спектр характеризуется наличием в видимой области четырех линий, а также пяти линий в УФ-области (см. рис. 7). Анализ значений **волновых чисел** ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$, где λ – длина

волны, т. е. число волн, отнесенных к 1 см) указанных линий позволил Ж. Ф. Бальмеру в 1885 г. сделать вывод, что они образуют серию, волновые числа которой описываются функцией, аргументами которой являются целые числа:

$$\tilde{\nu} = R/2^2 - R/n^2,$$

где $n = 3, 4, 5, \dots$, а R – постоянная Ридберга, значение которой для атома водорода $109\,677,58\text{ см}^{-1}$.

Последующее изучение спектра атома водорода привело к обнаружению еще ряда спектральных серий в УФ- и ИК-областях, и было показано, что значения их ($\tilde{\nu}$) могут быть рассчитаны с помощью формулы, аналогичной формуле Бальмера, но только с заменой 2^2 на $1^2, 3^2, 4^2$ и т. д. Тогда в общем виде формулу для расчета значений ($\tilde{\nu}$) линий спектральных серий атома H можно записать так:

$$\tilde{\nu} = R/n_1^2 - R/n_2^2 \text{ (при } n_2 > n_1\text{)}.$$

Спектральные серии были обнаружены в спектрах всех других элементов. При этом было показано, что значения R постоянны только для спектральных серий конкретного элемента (хотя эти величины относительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому).

Обобщения результатов анализа атомных спектров показали (Й. Р. Ридберг, 1889 г.), что совокупность значений ($\tilde{\nu}$) любой спектральной серии может быть рассчитана по уравнению $\tilde{\nu} = \Phi(n_1) - \Phi(n_2)$ (при $n_2 > n_1$), т. е. как разность двух функций целых чисел. По определению, если аргументами функций являются целые числа, то данная функция не является непрерывной, т. е. ее значения дискретны (квантованы). Поэтому можно говорить, что набор значений ($\tilde{\nu}$) любой серии атомного спектра квантован. В связи с тем что $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, а $\lambda = c/\nu$, где c – скорость света, ν – частота излучения, можно сделать вывод: квантование значений $\tilde{\nu}$ линий спектральных серий означает, что квантованными для них также являются значения λ и ν .

Согласно М. Планку, энергия кванта может быть выражена как $E = h \cdot \nu$, где h – постоянная Планка. Но если значения (ν) квантов в атомном спектре определяются как функция целых чисел, то и значения энергии этих квантов в системе изменяются не непрерывно, а дискретно.

Модель Бора

Энергетическая дискретность квантов атомного спектра помогла Н. Бору преодолеть недостаток модели Резерфорда, который был связан с классическим представлением о непрерывности излучения энергии электроном, движущимся вокруг ядра. Поэтому можно считать, что в основе модели Бора остается модель Резерфорда, к которой были применены концепция дискретных энергетических уровней и теория Планка. Свои взгляды на строение атома водорода и других одноэлектронных систем (например, ионы He^+ , Li^{2+}) Н. Бор сформулировал в виде **постулатов** (постулат – утверждение, принимаемое без доказательств):

1. Электрон в атоме может находиться только в пределах определенных стационарных (энергетически квантованных) орбит, что обеспечивает постоянство его энергии, т. е. энергия им не излучается. (**Орбита** – замкнутая траектория, описывающая движение материального объекта, в модели Бора орбита круговая.)

2. При поглощении атомом из окружающего пространства кванта энергии строго фиксированной частоты электрон может перейти с одной стационарной орбиты на другую. Атом в таком состоянии называется **возбужденным** (время его жизни 10^{-8} с). При возвращении электрона на исходную орбиту атом излучает квант, энергия которого равна энергии поглощенного кванта.

3. Энергия поглощаемого (излучаемого) кванта равна разности энергий двух стационарных орбит ($E_1 - E_2 = h \cdot \nu_1$; $E_1 - E_3 = h \cdot \nu_2$; $E_2 - E_3 = h \cdot \nu_3$ и т. д.).

Как следует из рассмотренного выше материала, совокупность постулатов Бора представляет собой только гипотезу, так как эти положения не имеют прямого экспериментального подтверждения. В связи с этим для понимания логики науки важен алгоритм действий автора, который способствовал признанию его работы, отмеченной Нобелевской премией по физике. В основе этого алгоритма лежит положение: если постулаты верны, то они могут быть использованы для расчета величин, связанных с параметрами рассматриваемой системы, которые могут быть измерены экспериментально. Тогда численное совпадение значений рассчитанных и экспериментально найденных параметров будет

являться доказательством того, что постулаты отражают объективную реальность.

Дискретность энергий стационарных орбит приводит к представлению о дискретности количества движения (p), которое пропорционально величине $h/(2 \cdot \pi)$ ($p = n \cdot h/(2 \cdot \pi) = m \cdot v \cdot r$), где n – целое (квантовое) число, m , v и r – масса, скорость и радиус орбиты \bar{e} .

В связи с тем что модель Бора электростатическая, в ее рамках сила взаимодействия между ядром и \bar{e} должна выражаться с помощью закона Кулона:

$$F = A \cdot (\bar{e})^2/r^2,$$

где A – заряд ядра, r – радиус стационарной орбиты.

Для равновесия в системе центробежная сила и сила притяжения должны быть равны, тогда

$$F = A \cdot (\bar{e})^2/r^2 = m \cdot v^2/r,$$

отсюда $r = A \cdot (\bar{e})^2/(m \cdot v^2)$, а с учетом $n \cdot h/(2 \cdot \pi) = m \cdot v \cdot r$ получим выражение для скорости \bar{e} :

$$v = n \cdot h/(2 \cdot \pi \cdot m \cdot r)$$

и радиуса его орбиты:

$$r = n^2 \cdot h^2/4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot A \cdot (\bar{e})^2.$$

Для одноэлектронных систем, например атома H ($A = 1$), при $n = 1$ рассчитанное значение $r = 52,9$ пм, что удовлетворительно совпадает с орбитальным радиусом атома водорода, найденного другими методами.

Другое доказательство справедливости постулатов Бора связано с возможностью с их помощью теоретически рассчитать спектр атома водорода. Для этого потребуется выразить потенциальную (E_n) и кинетическую (E_k) энергию электрона \bar{e} :

$$E_n = -A \cdot (\bar{e})^2 / r \text{ и } E_k = m \cdot v^2 / 2 = A \cdot (\bar{e})^2 / 2 \cdot r.$$

Тогда общая энергия будет равна

$$E_{\text{общ.}} = E_n + E_k = -A \cdot (\bar{e})^2 / 2 \cdot r,$$

Подставляя в последнее уравнение выражение

$$r = n^2 \cdot h^2 / 4 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot A \cdot (\bar{e})^2,$$

получим уравнение, связывающее $E_{\text{общ.}}$ электрона со значением квантового числа n :

$$E_{\text{общ.}} = - (2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot A^2 \cdot (\bar{e})^4) / (n^2 \cdot h^2),$$

которое показывает, что рост значений n (удаление \bar{e} от ядра) снижает стабильность системы, а при значениях n , стремящихся к бесконечности, его энергия взаимодействия с ядром стремится к нулю.

Для атома водорода зависимость $E_{\text{общ.}}$ электрона, выраженная в электроно-вольтах (эВ), от значения n (полученная путем подстановки значений π , m , A , \bar{e} , n , h в приведенное выше уравнение для $E_{\text{общ.}}$) является более удобной для анализа:

$$E_{\text{общ.}} = -13,6 / n^2.$$

Энергия же излучаемого (поглощаемого) кванта равна, согласно Бору, разности энергий орбит с разным значением n :

$$E_1 - E_2 = h \cdot \nu_1,$$

а его частота:

$$\nu_1 = (E_1 - E_2) / h,$$

тогда, с учетом $E_{\text{общ.}} = -(2\pi^2 m A^2 (\bar{e})^4) / n^2 h^2$ и $\tilde{\nu} = \nu/c$, для волнового числа кванта, связанного с переходом электрона между первой и второй орбитой, получаем выражение:

$$\tilde{\nu} = \{(2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot A^2 \cdot (\bar{e})^4) / c \cdot h^3\} \cdot (1/1^2 - 1/2^2).$$

Для произвольных значений n : $\tilde{\nu} = \{(2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot A^2 \cdot (\bar{e})^4) / c \cdot h^3\} \times (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$. Обозначая величину $(2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot A^2 \cdot (\bar{e})^4) / (c \cdot h^3)$, в которую входят параметры, характеризующие конкретный объект (m , A и \bar{e}), и константы (π , c и h), как новую константу R , получаем уравнение Ридберга:

$$\tilde{\nu} = R/n_1^2 - R/n_2^2 \text{ (при } n_2 > n_1).$$

Как отмечалось выше, значение R , определенное экспериментально, составляет для атома водорода $109\,677,58\text{ см}^{-1}$, а ее рассчитанное значение $109\,681\text{ см}^{-1}$, что является прямым **доказательством достоверности модели Бора для одноэлектронных систем** и превращает гипотезу их строения в теорию.

Одним из важных выводов этой теории является оценка относительной энергии стационарных орбит, которые отличаются между собой пропорционально квадрату n , т. е. энергия связи \bar{e} , находящегося на ближней к ядру орбите ($n = 1$), с этим ядром в 4 раза больше, чем у \bar{e} , расположенного на второй орбите, и в 9 раз больше, чем на третьей.

Схемы моделей атома по Д. Д. Томсону, Э. Резерфорду и Н. Бору показаны на рис. 8.

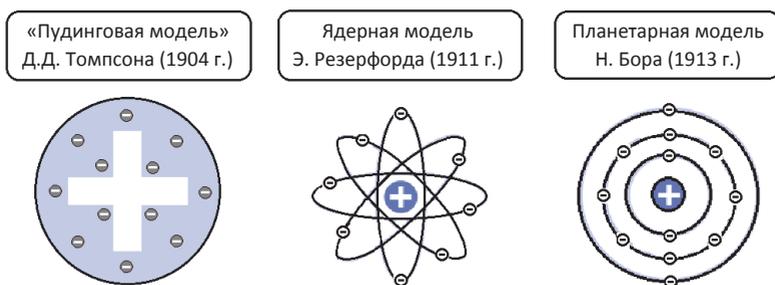


Рис. 8. Схемы моделей атома по Д. Д. Томсону, Э. Резерфорду, Н. Бору

Недостатки модели Бора

Несмотря на все свои преимущества по сравнению с моделью Резерфорда, модель Бора являлась только очередным шагом, который приближал исследователей к пониманию строения атома. С практической точки зрения это вызвано тем, что модель Бора хорошо описывает лишь одноэлектронные системы, поэтому не позволяет рассчитать атомные спектры многоэлектронных систем и оценить в них энергию электронов. Из этого вытекает, что теория не пригодна для количественной интерпретации химической связи. Причиной этого является противоречивая теоретическая база модели Бора, в которой принципы квантования соседствуют с классическими представлениями механики и электродинамики.

Модель Бора – Зоммерфельда

Классической попыткой решения проблем модели Бора является работа А. Зоммерфельда, который предположил вариант, допускающий в пределах одного энергетического уровня (одинаковое n) существование нескольких орбит с близкой энергией (круговых и эллиптических) с различной пространственной ориентацией. Для этого А. Зоммерфельду потребовалось увеличить количество целочисленных аргументов, которые получили название «квантовые числа». Так же как «главное» квантовое число (n), все последующие квантовые числа были целыми, а их использование было вызвано необходимостью объяснить незначительные отличия в энергиях орбит с одинаковым n . Хотя сам подход, связанный с попыткой более точно описать состояние атомных систем с использованием большего числа целочисленных параметров, был теоретически оправданным, однако эклектичность теоретической базы не позволила Зоммерфельду устранить большинство недостатков модели Бора: объяснить структуру атомных спектров, рассчитать энергию электронов в многоатомных системах и т. д.

2.3. Современные представления о строении атома

- Электрон имеет как корпускулярные, так и волновые свойства; основным уравнением квантовой механики является
- уравнение Шредингера (аналог уравнений Ньютона для классической механики); квадрат волновой функции, входящей в уравнение Шредингера, отнесенный к единице объема, пропорционален плотности вероятности нахождения рассматриваемого электрона в данном объеме пространства.

Корпускулярно-волновой дуализм материальных объектов

Одним из важнейших и относительно недавних открытий в области естествознания является экспериментальное доказательство двойственности свойств материальных объектов. Важность этого открытия заключается в том, что до начала XX в. в естествознании в ка-

честве объектов исследования рассматривались две формы: *корпускулы* (мельчайшие частицы вещества, поведение которых описывалось в рамках классической механики и электродинамики) и *волны* (объекты, имеющие отличные от корпускул свойства). В частности, в естествознании XVIII–XIX вв. одним из объектов исследования был свет. Существовавшая тогда теория рассматривала его как поперечную электромагнитную волну, опираясь на такие волновые свойства света, как дифракция и интерференция, которые хорошо интерпретируются в рамках волнового процесса.

Однако открытие в начале XX в. ряда явлений показало, что свет (или его составляющие) обладают свойствами, которые до этого приписывались только корпускулам. В частности, к таким явлениям относится фотоэффект – результат взаимодействия светового потока с твердым телом, сопровождающийся удалением электронов с его поверхности (Г. Герц и А. Г. Столетов, 1887–1890 гг.).

Изучение этого явления показало следующее:

а) число электронов, излучающихся в единицу времени, пропорционально интенсивности светового потока, падающего на поверхность вещества;

б) кинетическая энергия этих электронов пропорциональна частоте светового излучения и не зависит от его интенсивности;

в) появление электронов наблюдается только при достижении световым потоком определенной частоты (индивидуальной для каждого из облучаемых веществ).

Эти экспериментальные данные не могли быть объяснены в рамках волновой теории света, поэтому А. Эйнштейн, на базе представлений М. Планка о дискретности светового потока (любое излучение представляет собой совокупность квантов, а энергия любого них может быть выражена как $E = h \cdot \nu$, где h – постоянная Планка), в 1905 г. предложил корпускулярную модель этого явления. Согласно этой модели, квант (фотон) света при столкновении с поверхностью объекта взаимодействует с электроном вещества, полностью передавая ему свою энергию ($E = h \cdot \nu$), которая расходуется на совершение работы выхода электрона ($A_{\text{в}}$) с поверхности металла или полупроводника и на его кинетическую энергию ($E_{\text{к}} = m \cdot v^2$, где m и v – масса и скорость фотоэлектрона

соответственно): $h \cdot \nu = A_{\text{в}} + m \cdot v^2$ – уравнение Эйнштейна. Предложенная Эйнштейном интерпретация фотоэффекта, основанная на предположении, что свет представляет собой поток частиц – фотонов, позволила объяснить все особенности данного явления, перечисленные выше.

Развивающее задание: используя взгляды А. Эйнштейна на природу фотоэффекта, объясните особенности данного явления, обнаруженные при его изучении.

Вторым явлением, доказавшим двойственную природу света, стал **эффект А. Комптона** (1922 г.). Ученым был установлен факт упругого рассеяния рентгеновского излучения при его взаимодействии со встречным потоком электронов, приводивший к увеличению длины волны рассеянного излучения. Указанный эффект не может быть объяснен в рамках волновой теории, так как она отрицает возможность изменения длины волны излучения при рассеянии. Если же допустить, что излучение – это поток частиц (фотонов), то эффект Комптона следует рассматривать как результат упругого столкновения фотонов с e^- . Тогда при столкновении фотон передает электрону часть своей энергии, его собственная энергия снижается, что приводит к снижению частоты излучения ($E = h \cdot \nu$), а следовательно, к росту длины волны. Этот вывод находится в полном соответствии с экспериментом.

Попытаемся теоретически обнаружить корпускулярные свойства фотона. Как отмечалось выше, масса фотона является динамической, т. е. обусловлена движением, но она может быть вычислена исходя из энергии фотона: $E = mc^2$. Согласно уравнению Планка, та же энергия может быть определена как

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda.$$

Тогда

$$mc^2 = h \cdot c/\lambda, \text{ или } \lambda = h/(m \cdot c),$$

т. е. длина волны кванта обратно пропорциональна его массе и скорости света.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что и другие материальные объекты, возможно, обладают *корпускулярно-волновым дуализмом* (Луи де Бройль, 1924 г.). Тогда, например, для электронов

$$\lambda = h / (m \cdot v),$$

где v – скорость движения \bar{e} .

Экспериментальным доказательством справедливости данного предположения стало открытие дифракции электронов, а затем нейтронов, легких атомов и ионов. В опытах в качестве дифракционной решетки были использованы кристаллы металлов. В результате дифракции \bar{e} , нейтронов, протонов, легких атомов, ионов и т. д. вероятность распределения частиц в пространстве носит волновой характер: интенсивность исходного потока частиц в одних направлениях растет, а в других снижается, т. е. вероятность попадания частиц в те или иные области приемника (например, экрана) определяется уравнением де Бройля, которое описывает процесс, аналогичный волновому движению. Поэтому волны де Бройля можно определить как *волны вероятности*, возникающие за счет того, что для исследованных частиц характерен корпускулярно-волновой дуализм, который относится к экспериментально установленным фактам. Исходя из уравнения $\lambda = h / (m \cdot v)$ очевидно, что λ для макрообъектов слишком мала, чтобы ее экспериментально обнаружить.

Развивающее задание: определите значение λ для частицы с массой 0,1 г, движущейся со скоростью 1 м/с.

Таким образом, базой современного представления о строении атомов и молекул является двойственная природа объектов субпико- и пикоуровня (элементарных частиц, ядер атомов). Одной из особенностей этих объектов является то, что одновременно невозможно с высокой точностью судить о местоположении таких частиц в пространстве и их скорости (импульсе p) – *принцип неопределенности Гейзенберга*. В частности, Гейзенберг показал, что чем выше точность определения местоположения частицы (Δx), тем ниже достоверность информации о величине ее импульса и скорости (высокие значения Δp и Δv):

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar,$$

где \hbar – магнетон Бора, $\hbar = \frac{h}{2 \cdot \pi}$, или

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \hbar/m.$$

Проиллюстрируем это примером скорости электрона (2181 км/с), находящегося, по представлениям Н. Бора, на первой орбите. Тогда при использовании значения скорости 2180 км/с (ошибка менее 0,05 %) расчет по уравнению В. Гейзенберга даст значение Δx больше, чем $1 \cdot 10^4$ пм. С учетом того, что радиус первой боровской орбиты порядка 50 пм, а ошибка в определении координаты электрона в пространстве $> 1 \cdot 10^4$ пм (при заданной ошибке в определении его скорости), местоположение электрона для нас будет неопределенным. Если же мы ограничим величину Δx значением 50 пм, то точность определения скорости движения электрона будет превосходить значение самой скорости. В результате данных работ окончательно было установлено, что законы классической механики не способны описать движение микро-частиц.

2.4. Квантовая механика и строение атома

На современном этапе развития науки состояние электронов в атомах (вероятность нахождения электронов в различных областях системы, их энергия, обусловленная силами притяжения и отталкивания, и т. д.) рассматривается разделом естествознания, который носит название «квантовая механика». В рамках квантовой механики поведение (движение) электронов в атоме описывается с помощью уравнения Шредингера. Значение этого уравнения для описания поведения частиц субпикодиапазона можно сравнить со значением законов Ньютона, которые успешно используются для описания поведения объектов микро- и макродиапазонов.

С учетом дуализма элементарных частиц, для описания состояния электрона в атоме Шредингером было предложено уравнение, связывающее волновую функцию ψ (аргументами которой являются про-

странственные координаты x , y и z) с полной (E) и потенциальной (U) энергией электрона в атоме, ∇ – оператор Лапласа, обозначает определенное математическое преобразование функции по ее координатам:

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

Из волновых функций, известных в математике, можно, например, привести известное уравнение синусоиды:

$$\Phi = A \cdot \sin\{(2\pi \cdot (x - c \cdot t)/\lambda)\},$$

где x – координата перемещения, c – скорость, t – время.

Согласно Максуду Борну, который опирался на принцип неопределенности, волновая функция в уравнении Шредингера отличается от волновой функции, используемой для описания волн, тем, что она не анализирует перемещение волнового фронта в пространстве, а прогнозирует **вероятность нахождения объекта в той или иной области системы**, имеющей заданный объем. Это мнение М. Борна, по-видимому, требует уточнения, так как указанная вероятность пропорциональна не значению самой волновой функции, а величине $\psi^2 \cdot \Delta V$, где ΔV – часть объема атома, значение которой стремится к нулю.

Для повышения наглядности изучаемого материала рассмотрим возможный вариант описания состояния электрона в атоме в полярных координатах (рис. 9). В центр полярной системы координат поместим ядро атома. В отличие от традиционной системы координат (декартовой), в которой местоположение объекта в пространстве задается координатами x , y и z , эта же задача в полярной системе координат решается путем использования радиуса-вектора r , который определяет расстояние от начала координат до заданной точки пространства, а также углами θ и φ (углы радиуса-вектора с вертикальной осью координат и проекцией радиуса-вектора на горизонтальную плоскость (рис. 9, б)). В двухмерной полярной системе координат для определения местоположения точки на плоскости достаточно двух параметров (полярные координаты): длина радиуса-вектора (r) и угол его наклона (θ) оси (x).

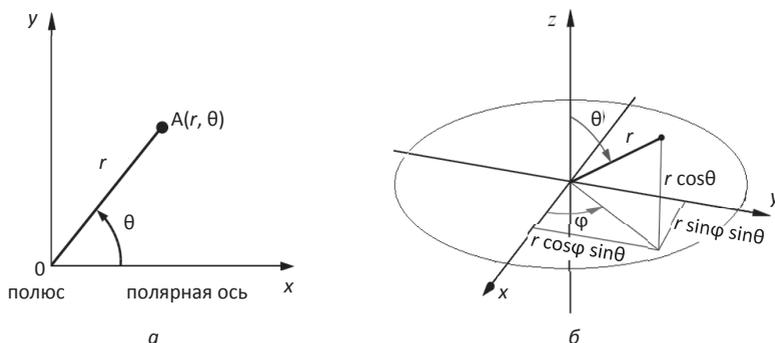


Рис. 9. Соотношение полярной системы координат и двумерного пространства (а), переход от полярных к трехмерным координатам (б)

Переход к полярной системе координат позволяет представить волновую функцию в виде произведения трех волновых функций, первая из которых в качестве аргумента имеет величину радиуса-вектора (r), а две другие – значения θ и φ :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi).$$

В связи с этим принято говорить о трех составляющих волновой функции: радиальной – $R(r)$ и двух угловых – $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$.

Особенностью волновой функции и ее составляющих является то, что каждая из них, в свою очередь, является функцией целых чисел, которые получили названия квантовых. Так, значения радиальной составляющей волновой функции $R(r)$ зависят от величин **главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел**. Аналогично, значения $\Theta(\theta)$ определяются квантовыми числами l и m , где m – **магнитное квантовое число**, а значения $\Phi(\varphi)$ зависят только от m .

Из указанных квантовых чисел независимым является только главное квантовое число (n), которое может принимать значения чисел натурального ряда от единицы до бесконечности (1; 2; 3; 4; ... ∞). Анализ изменений величин $R^2 \cdot \Delta V$, $\Theta^2 \cdot \Delta V$ и $\Phi^2 \cdot \Delta V$ при изменении соответственно длины радиуса-вектора, а также значений углов θ и φ (для одноэлектронных систем) позволяет пред-

ставить изменение плотности вероятности электрона в объеме этих систем. Так, на рис. 10 показано изменение значений квадрата радиальной составляющей волновой функции: $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (R^2 \cdot \Delta V)$ (вероятность нахождения электрона в элементе объема ΔV) по мере удаления электрона от ядра атома.

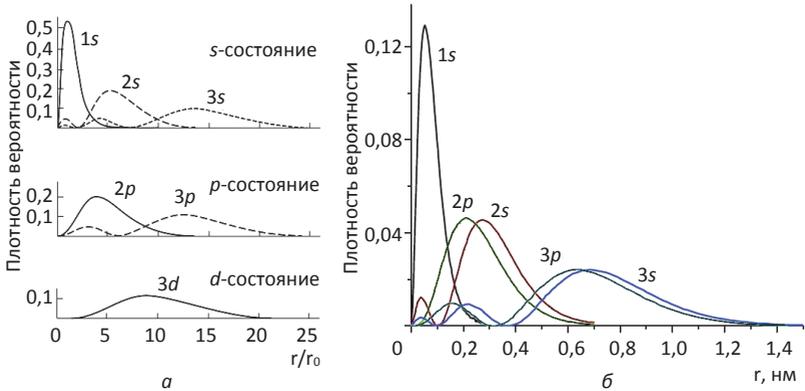


Рис. 10. Радиальное распределение плотности вероятности электрона для атома водорода при различном сочетании квантовых чисел n и l (символы s , p и d обозначают значения l , равные 0, 1 и 2 соответственно, а целочисленные величины – значения n)

Значения l при заданном значении n могут изменяться от 0 до $n - 1$, например, при $n = 3$ l принимает значения 0, 1 и 2.

Анализ данных, представленных на рис. 10, позволяет сделать вывод, что вероятность нахождения электрона в большинстве областей атома водорода не равна 0 (за исключением узловых точек – найдите их на рисунке), т. е. (в отличие от теории Бора) электрон может находиться практически в любой точке его объема, однако вероятность этого события для различных областей системы может изменяться в широких пределах. При этом если состояние электрона характеризуется значением $n > 1$, например состояния, обозначаемые $2s$ и $3s$, то оно имеет соответственно две и три области с повышенной величиной плотности вероятности. В частности, для состояния $3s$ первые максимумы областей вероятности совпадают с аналогичными максимумами для состояний $1s$ и $2s$.

Анализ же функций $\Theta^2 \cdot \Delta V$ и $\Phi^2 \cdot \Delta V$ (или их произведения) позволяет судить о форме и расположении в пространстве областей высокой плотности вероятности электронов в атоме. Необходимо напомнить, что значения угловых составляющих волновой функции определяются либо сочетанием квантовых чисел l и m , либо только значением m . Значения магнитного квантового числа (m) определяются величиной l рассматриваемого состояния: при заданной величине l m принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Например, при $l = 2$ m может иметь одно из следующих значений: -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 .

Возвращаясь к анализу функций $\Theta^2 \cdot \Delta V$ и $\Phi^2 \cdot \Delta V$, рассмотрим состояние с $l = 0$, для которого m может иметь только значение, равное нулю. Для указанного сочетания величин l и m , независимо от значений других квантовых чисел, максимальная плотность вероятности состояния может быть описана в виде сферы с фиксированной толщиной образующей поверхности (т. е. толщиной, равной разности между внешним и внутренним диаметрами сферы). При этом с ростом n диаметр этих сфер будет увеличиваться.

Развивающее задание: подумайте, как будет изменяться энергия электрона для состояний с $l = 0$ по мере роста значений n .

Для состояний с $l = 1$ m может иметь значения: -1 ; 0 ; $+1$. Это означает, что указанное сочетание l и m свидетельствует о наличии в системе трех равноценных состояний. Независимо от значений n , область максимальной плотности вероятности электрона для этих состояний может быть описана в виде двух сфер, имеющих ось симметрии, совпадающую по направлению с одной из координатных осей и характеризующуюся нулевым значением вероятности для области, прилежащей к ядру. Такие области условно изображают в виде восьмерки, осью симметрии которой является одна из осей координат, а ее центр симметрии совпадает с ядром атома (рис. 11).

Указанный анализ позволяет сделать вывод, что в рамках квантовой механики **каждое из возможных состояний электрона в атоме может быть описано в виде области пространства**

атома, характеризующейся высокой вероятностью нахождения в ней электрона. Условно считается, что для использования приемов и выводов современных химических теорий достаточной точностью вероятности состояний является величина, равная 90 %. В связи с этим состояние электрона в атоме в квантовой механике описывается с помощью электронной орбитали.

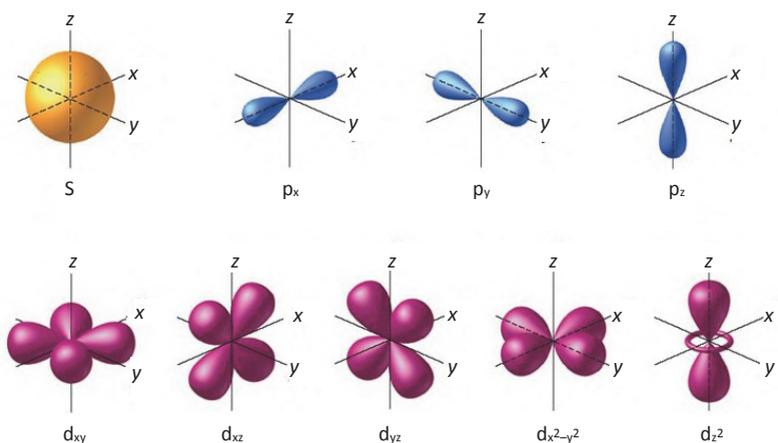


Рис. 11. Формы электронных облаков

Электронную орбиталь можно представить в виде области атома, имеющей ту или иную форму и определенным образом ориентированной в объеме атома. Указанная область описывает 90 % вероятности электрона в рассматриваемом состоянии, которое, в свою очередь, задается набором квантовых чисел.

Что касается вопроса о форме электронных орбиталей, необходимо еще раз подчеркнуть, что образ, который дает квантовая механика, относится к граничной трехмерной поверхности одной из областей, характеризующейся 90 %-ной вероятностью электрона (рис. 11).

Как показал представленный выше анализ изменений квадрата радиальной и угловых составляющих волновой функции ($R^2 \cdot \Delta V$, $\Theta^2 \cdot \Delta V$ и $\Phi^2 \cdot \Delta V$), для **одноэлектронных систем** энергия орбитали определяется только значением главного квантово-

го числа $E_n = -(2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot (\bar{e})^4) / (n^2 \cdot h^2)$ или (в эВ): $E = -13,6/n^2$. Следует обратить внимание на то, что формы уравнений, определяющие энергию электрона для атома водорода в рамках квантовой механики, идентичны уравнениям, полученным Н. Бором для энергии стационарных орбит. Однако, в отличие от модели Бора, в квантовой механике для достижения указанного результата нет необходимости введения постулатов, фиксирующих наличие в атоме стационарных орбит, а также поведение движущихся по ним электронов.

Из представленных уравнений следует, что значения n и E_n обратно пропорциональны, т. е. при увеличении n значение дроби по модулю уменьшается, что с учетом отрицательного знака перед дробью означает рост величин энергии. Таким образом, согласно как Бору, так и выводам квантовой механики, минимальной энергией характеризуются электроны, находящиеся на ближней к ядру орбите или орбитали ($n = 1$).

Развивающее задание: укажите различия в понятиях «орбита» и «орбиталь».

Для описания и структурирования совокупности разрешенных по энергии состояний электрона в атоме в квантовой механике вводится понятие энергетического (электронного) уровня.

Энергетический (электронный) уровень представляет собой совокупность орбиталей, имеющих одинаковую энергию (т. е. для одноэлектронных систем – совокупность орбиталей с $n = \text{const}$). В табл. 2 показано строение энергетических (электронных) уровней атомов. Для обозначения (идентификации) орбиталей значение их n принято обозначать цифрой, квантовое число l – буквой (s означает $l = 0$; p означает $l = 1$; d означает $l = 2$; f означает $l = 3$ и т. д.), а направленность орбитали в пространстве указывается подстрочным индексом, например, $2p_x$ -орбиталь в качестве оси симметрии имеет координатную ось x , а $2p_y$ и $2p_z$ расположены вдоль осей y и z соответственно.

В одноэлектронных системах все орбитали с $n = \text{const}$ имеют одинаковую энергию, поэтому их называют вырожденными. Для таких систем основным является состояние, обозначаемое как

Таблица 2

Строение энергетических уровней атомов

Главное n	Квантовые числа		Обозначение АО	Количество АО
	Орбитальное l	Магнитное m_l		
$n = 1$	$l = 0$ (1s)	0	1s	одна
$n = 2$	$l = 0$ (2s)	0	2s	одна
	$l = 1$ (2p)	-1; 0; +1	2p_x; 2p_y; 2p_z	три
$n = 3$	$l = 0$ (3s)	0	3s	одна
	$l = 1$ (3p)	-1; 0; +1	3p_x; 3p_y; 3p_z	три
	$l = 2$ (3d)	-2; -1; 0; +1; +2	3d_{xy}; 3d_{xz}; 3d_{yz}; 3d_{x²-y²}; 3d_{z²}}}	пять
$n = 4$	$l = 0$ (4s)	0	4s	одна
	$l = 1$ (4p)	-1; 0; +1	4p_x; 4p_y; 4p_z	три
	$l = 2$ (4d)	-2; -1; 0; +1; +2	4d_{xy}; 4d_{xz}; 4d_{yz}; 4d_{x²-y²}; 4d_{z²}}}	пять
	$l = 3$ (4f)	-3; -2; -1; 0; +1; +2; +3	4f_{x(x²-3y²)}; 4f_{z(x²-y²)}; 4f_{xz²}; 4f_{z³}; 4f_{yz²}; 4f_{xyz}; 4f_{y(y²-3x²)}}}}}}}	семь
...				

1s, а остальные энергетические уровни по мере увеличения их E_n можно расположить в следующем порядке:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p = \dots$$

(для одноэлектронных систем!)

При появлении в атоме второго и последующих электронов между ними возникают силы отталкивания, что приводит к **изменению относительной энергии орбиталей одного и того же энергетического уровня**, имеющих различные значения l . С математической точки зрения это означает снятие орбитального вырождения, вытекающего из решения волнового уравнения для атома водорода.

Таким образом, **во всех атомах, кроме одноэлектронных, энергия орбиталей определяется не только значением n , но и l .**

Этот факт приводит к необходимости введения новой энергетической характеристики атомов – энергетического (электронного) подуровня.

Энергетический (электронный) подуровень представляет собой совокупность орбиталей, имеющих одинаковые значения квантовых чисел n и l .

Указанный факт нашел свое отражение в **правиле Клечковского**: более низкой энергией характеризуются орбитали подуровня, имеющие минимальную сумму главного и орбитального квантовых чисел, но если эта сумма одинакова для орбиталей нескольких подуровней, то меньшая энергия – у орбиталей с минимальным значением n .

С учетом снятия орбитального вырождения выстраивается такая последовательность энергетических подуровней:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p \dots$$

(для многоэлектронных систем!)

Необходимо подчеркнуть, что по мере увеличения числа электронов в системе характер межэлектронного взаимодействия постепенно изменяется, поэтому правило Клечковского удовлетворительно прогнозирует относительную энергию подуровней только до числа электронов в атоме, которое равно 20.

Для оценки относительной энергии электронных орбиталей в многоэлектронных атомах можно (в первом приближении) пользоваться схемой, представленной на рис. 12: она иллюстрирует изменение относительной энергии орбиталей различных уровней и подуровней, расположения уровней и подуровней по энергии.

Взаимодействие электронов (при определении относительной энергии каждого из них) на качественном уровне можно учесть, используя понятие о двух электронных эффектах, получивших название **эффект экранирования** и **эффект проникновения**, смысл которых мы рассмотрим в процессе характеристики атомных свойств групп элементов.

Экспериментальные данные, в частности спектральные, показывают, что для описания состояния электрона в атоме трех квантовых чисел недостаточно. В связи с этим в 1925 г. Уленбек

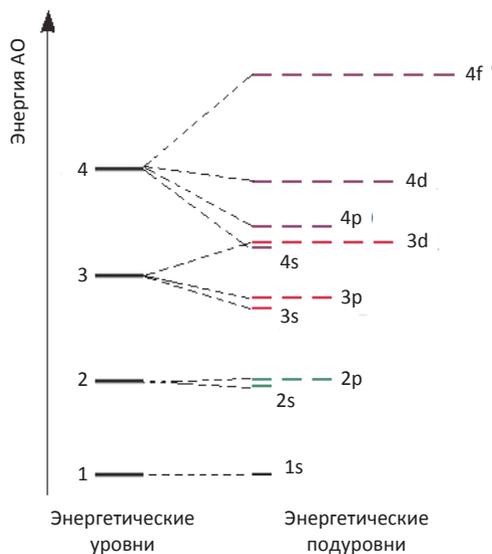


Рис. 12. Схема относительного изменения энергии орбиталей различных уровней и подуровней

и Гаудсмит для объяснения причин малых расщеплений линий в спектрах натрия и калия вводят представление о **спиновом квантовом числе (m_s)**, которое связано с собственным моментом количества движения отдельного электрона. Согласно расчетам, m_s для электрона может принимать только два значения: $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. Электроны, находящиеся на одной орбитали, но характеризующиеся различными значениями m_s , имеют различную энергию (хотя энергии электронов с различным значением m_s , в этом случае близки).

Теоретически и экспериментально установлено, что **в объеме любой орбитали могут находиться максимум два электрона, имеющие противоположные знаки m_s** (принцип Паули).

Исходя из рассмотренного материала, опишем строение электронных уровней (ЭУ) и электронных подуровней (ЭПУ) атомов, а также порядок их заполнения электронами (табл. 3). Для этого еще раз напомним, что заполнение электронами основано на

**Строение электронных уровней (ЭУ) и электронных подуровней (ЭПУ)
атомов и максимально возможное число электронов
на их атомных орбиталях (АО)**

Значение квантовых чисел				Тип АО	Число АО на ЭПУ	Максимальное число \bar{e} на ЭПУ	Число ЭПУ на ЭУ			
n	l	m_l	m_s							
1	0(S)	0	$+\frac{1}{2}$	1s	1	2	один: $1S^2$			
1	0(S)	0	$-\frac{1}{2}$							
2	0(S)	0	$+\frac{1}{2}$	2s	1	2	два: $2S^2$ $2p^6$			
2	0(S)	0	$-\frac{1}{2}$							
2	1(p)	-1	$+\frac{1}{2}$	2p _x	3	6				
2	1(p)	-1	$-\frac{1}{2}$							
2	1(p)	0	$+\frac{1}{2}$	2p _y						
2	1(p)	0	$-\frac{1}{2}$							
2	1(p)	+1	$+\frac{1}{2}$	2p _z						
2	1(p)	+1	$-\frac{1}{2}$							
3	0(S)	0	$+\frac{1}{2}$	3s				1	2	три: $3S^2$ $3p^6$ $3d^{10}$
3	0(S)	0	$-\frac{1}{2}$							
3	1(p)	-1	$+\frac{1}{2}$	3p _x			3	6		
3	1(p)	-1	$-\frac{1}{2}$							
3	1(p)	0	$+\frac{1}{2}$	3p _y						
3	1(p)	0	$-\frac{1}{2}$							
3	1(p)	+1	$+\frac{1}{2}$	3p _z						
3	1(p)	+1	$-\frac{1}{2}$							
3	2(d)	-2	$+\frac{1}{2}$	3d _{z²}	5	10				
3	2(d)	-2	$-\frac{1}{2}$							
3	2(d)	-1	$+\frac{1}{2}$	3d _x						
3	2(d)	-1	$-\frac{1}{2}$							
3	2(d)	0	$+\frac{1}{2}$	3d _y						
3	2(d)	0	$-\frac{1}{2}$							
3	2(d)	+1	$+\frac{1}{2}$	3d _z						
3	2(d)	+1	$-\frac{1}{2}$							
3	2(d)	+2	$+\frac{1}{2}$	3d _{x²-y²}						
3	2(d)	+2	$-\frac{1}{2}$							

представлении о максимальной стабильности системы, имеющей минимальную энергию:

1) **Принцип минимума энергии:** электроны в атомах последовательно размещаются на орбиталях, начиная с самых низких по энергии.

2) Для 20 первых элементов Периодической системы для определения относительной энергии орбиталей может быть использовано **правило Клечковского**.

3) **Принцип Паули**, из которого следует, что максимально возможное число электронов каждого энергетического уровня не может превышать значения, равного $2n^2$.

Напомним, что для $n = 1$ орбитальное число может принимать только значение $l = 0$, т. е. первый электронный уровень состоит только из одного подуровня.

При $n = 2$ орбитальное квантовое число может принимать два значения: $l = 0$ (2s-подуровень) и $l = 1$ (2p-подуровень), т. е. второй электронный уровень состоит из двух электронных подуровней.

При $n = 3$ орбитальное квантовое число может принимать три значения: $l = 0$ (3s-подуровень), $l = 1$ (3p-подуровень) и $l = 2$ (3d-подуровень), т. е. третий электронный уровень имеет три электронных подуровня и т. д.

Развивающее задание: опишите строение четвертого энергетического уровня.

Исходя из данных табл. 3, с учетом числа электронов у описываемого атома определяют его электронное строение, указывая, на каких подуровнях располагаются электроны и их число на подуровнях. Например, электронное строение атома брома будет иметь следующий вид: Br (35 – суммарное число электронов): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2 3d^{10} 4p^5 4d^0$. Другие примеры электронных формул атомов элементов четвертого периода Периодической системы химических элементов показаны в табл. 4.

Изменение энергии системы за счет варьирования спина электрона определяют с помощью **правила Хунда: суммарная энергия электронов рассматриваемого подуровня будет минимальной при их максимальном суммарном спине**. Это

Таблица 4

Электронные формулы атомов элементов четвертого периода

Номер элемента	Символ элемента	Название элемента	Электронная формула
19	K	калий	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^1$
20	Ca	кальций	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^2$
21	Sc	скандий	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^1$
22	Ti	титан	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^2$
23	V	ванадий	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^3$
24	Cr	хром	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^13d^5$
25	Mn	марганец	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^5$
26	Fe	железо	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^6$
27	Co	кобальт	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^7$
28	Ni	никель	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^8$
29	Cu	медь	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^13d^{10}$
30	Zn	цинк	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^{10}$
31	Ga	галлий	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^{10}4p^1$
32	Ge	германий	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^{10}4p^2$
33	As	мышьяк	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^{10}4p^3$
34	Se	селен	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^{10}4p^4$
35	Br	бром	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^{10}4p^5$
36	Kr	криптон	$1s^22s^22p^63s^23p^4s^23d^{10}4p^6$

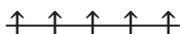
значит, что для подуровней типа np первые три электрона последовательно располагаются на отдельных орбиталях (np_x , np_y , np_z), а появление каждого из последующих электронов в атоме приводит к образованию электронных пар в объеме указанных орбиталей.

Развивающее задание: укажите максимальное число электронных пар np -подуровней.

Для d-подуровня максимальный спин равен $\pm 2,5$, что соответствует следующему расположению пяти электронов на его орбиталях nd^5 :



Напомним, что электрон при графическом изображении строения уровней и подуровней принято показывать в виде стрелки, а направление стрелки указывает знак его спина. Атомная же орбиталь в этом случае обозначается квадратом, клеткой. Иногда атомная орбиталь обозначается чертой:



Основные выводы: электроны характеризуются наличием как корпускулярных, так и волновых свойств; основным уравнением квантовой механики является уравнение Шредингера (аналог уравнений Ньютона для классической механики); квадрат волновой функции, входящей в уравнение Шредингера, отнесенный к единице объема, пропорционален плотности вероятности нахождения рассматриваемого электрона в данном объеме пространства. Состояние электрона в атоме описывается с помощью электронной (атомной) орбитали. В свою очередь, каждая орбиталь может быть однозначно определена с помощью трех квантовых чисел. Относительная энергия совокупности орбиталей одно- и многоэлектронных систем различается. Электроны в атомах заполняют орбитали, начиная с самых низших по энергии. Совокупность представлений квантовой механики и правил заполнения атомных орбиталей позволяет определить строение атома любого элемента.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие свойства электронов характерны для частиц, а какие – для волн? Приведите примеры.
2. Для каких частиц свойственен корпускулярно-волновой дуализм?

3. Опишите атом по модели Бора. Каковы ее недостатки? Каким образом Зоммерфельд усовершенствовал модель Бора?
4. Нужно ли изучать историю открытия современных моделей атома? Чему учат эти разработки?
5. Что такое атом?
6. Какие значения принимают квантовые числа n , l и m_l , описывающие орбитали 5f?
7. Заряженными частями атома являются: а) электроны; б) протоны; в) нейтроны; г) фотоны; д) нейтрино.
8. По каким правилам происходит распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням, орбиталям?
9. Дайте электронные конфигурации основного состояния следующих атомов или ионов: C, Cl, K, As³⁺, As⁵⁺, Sb, Pb²⁺.
10. Определите элементы, атомы которых имеют следующие электронные конфигурации атомов в основном состоянии: [Ne]3s²3p³, [Ar]4s¹, [Kr]5s²4d¹⁰5p¹, [Xe]6s²4f⁶.

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1. История открытия Периодической системы химических элементов

- Честь открытия ПЗ, а также первый вариант ПСХЭ принадлежит Д. И. Менделееву. Элементы в ПСХЭ располагаются по
- мере роста зарядов ядер их атомов. Так как число электронов в атоме численно равно заряду атома, то такое расположение позволяет:
 - проследить изменение электронного строения атомов;
 - выделить в ПСХЭ вертикальные и горизонтальные ряды, в рамках которых атомные свойства элементов изменяются закономерно;
 - прогнозировать составы ряда соединений элементов;
 - получить качественную информацию о характере изменения типа простых веществ и соединений элементов, а также изменения их свойств в рамках отдельных подгрупп и периодов.

После получения экспериментальных доказательств о реальности существования атомов (Дж. Дальтон) предпринимались неоднократные попытки систематизации химических элементов. Известны два основных принципа, на которых строились первые обобщения химических элементов.

Триады Дёберейнера

В рамках одного из них элементы группировались, исходя из представлений о близости химических свойств простых веществ и соединений ряда элементов. Примером такой классификации являются триады И. В. Дёберейнера (1829 г.). В табл. 5 показано пять вертикальных триад (т. е. совокупность трех элементов), в рамках которых реализуются указанные принципы данной классификации. Так, например, элементы Li, Na, K сходны по типу и свойствам их простых веществ и соединений, так же как и элементы всех других триад. Эту идею развил Л. Гмелин, предложивший таблицу из триад, тетрад и пентад.

Таблица 5

Триады Дёберейнера

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

«Земная спираль» де Шанкуртуа

Второй принцип классификации базировался на значениях атомных масс известных элементов. В частности, А. Шанкуртуа и Р. Бегуйе (1862 г.) предложили располагать известные на тот момент элементы по мере роста их атомных масс вдоль линий спирали, поднимающихся вверх по поверхности цилиндра. Анализ данной модели позволил выявить признаки периодически изменяющихся свойств простых веществ и соединений известных элементов по мере роста их атомных масс. На вертикальных линиях цилиндра располагались элементы со сходными свойствами, например, были выделены вертикали: Li, Na, K; Be, Mg, Ca; O, S, Se, Te и т. д. Однако на вертикали попадали и элементы, вещества которых были отличны по свойствам, так, в вертикаль щелочных металлов попал марганец.

«Октавы» Ньюлендса

Дж. Ньюлендс, в отличие от Шанкуртуа и Бегуйе, предложил располагать элементы по мере роста их атомных масс последова-

тельно (табл. 6). Анализ этой модели показал, что в ряде случаев при указанной форме расположения близкие характеристики простых веществ и соединений имеет каждый восьмой элемент («закон октав», 1864 г.). Ньюлендсу удалось распределить по «октавам» 62 известных к тому времени элемента.

Таблица 6

Таблица «октав» Ньюлендса

		№		№		№		№		№		№		№		№
до	H	1	F	8	Cl	15	Co, Ni	22	Br	29	Pd	36	I	43	Pt, Ir	50
ре	Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Os	51
ми	Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba, V	45	Pb	52
фа	B	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce, La	32	U	39	Ta	46	Tl	53
соль	C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
ля	N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di, Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
си	O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh, Ru	35	Te	42	Au	49	Th	56

Данная таблица верно представляет элементы 1–17, однако остальные элементы не всегда повторяют свойства их предшественников. Так, уже хром (№ 18) проявляет свойства, отличные от алюминия и бора. Кроме того, под одним номером записаны два элемента (22, 32 и т. д.), а пустых ячеек для неоткрытых элементов не было вовсе.

Таблицы Одлинга и Мейера

Уильям Одлинг в 1864 г. предложил вариант, в котором элементы располагались не только по мере роста их атомных масс, но и с учетом свойств их простых веществ и соединений. Однако анализа указанного варианта, а также обобщения результатов анализа и выводов им сделано не было. Одновременно с У. Од-

лингм Ю. Мейер предложил несколько вариантов расположения элементов в таблицах, последний из которых состоял из девяти столбцов и, помимо двух основных критериев, учитывал валентности атомов элементов в соединениях.

Работы всех этих ученых тщательно изучал Д. И. Менделеев, поэтому их выводы и обобщения можно считать предпосылками возникновения современного периодического закона химических элементов.

Открытие периодического закона

Д. И. Менделеев в качестве критериев классификации использовал оба рассмотренных выше принципа: в своей таблице, которая является графическим отображением периодического закона, он располагал элементы по мере роста их атомных масс, но таким образом, чтобы элементы, имеющие сходные характеристики простых веществ и соединений, оказались бы друг под другом.

Этот прием показал, что в целом ряде случаев базовые принципы построения таблицы входили в противоречие. Понимая, что значение атомной массы является производной величиной, Д. И. Менделеев в качестве основного критерия использовал химические свойства простых веществ и соединений элементов, а также известные составы соединений, например кислородных, водородных, галогенидных и т. д.

Так, известным в то время элементом, имеющим атомную массу бóльшую, чем кальций, был титан, который по свойствам и формам соединений не соответствовал элементам четвертой группы. Аналогично, следующим элементом после цинка по массе был мышьяк, но еще Дёберейнер показал, что мышьяк – это аналог фосфора и сурьмы. Проведенный анализ позволил Менделееву предположить, что эти противоречия связаны с тем, что на указанных позициях в системе должны располагаться еще не открытые элементы: экабор, после кальция и после цинка, один за другим, аналоги алюминия (экаалюминий) и кремния (экасилиций), для которых в свой таблице он оставил пустые клетки.

Общий анализ таблицы привел Д. И. Менделеева в 1869 г. к выводу, что *«свойства простых тел, а также формы и свой-*

ства соединений элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса» [1].

Будучи уверенным в правильности открытого закона, Д. И. Менделеев на основе местоположения ряда элементов Периодической системы изменил значения атомных масс почти двух десятков элементов. Верность данного шага позже была доказана экспериментально. Однако основным доказательством правильности выводов периодического закона стало предсказание существования, а также свойств простых веществ и соединений ряда элементов, имеющих в современной таблице номера 21, 31 и 32. В течение последующих 15 лет (1875 г., П. Лекок де Буабатран – галлий № 31; 1879 г., Л. Нильсон – скандий № 21; 1886 г., К. Винклер – германий № 32, т. е. соответственно экаалюминий, экабор и экасилиций) в природе были обнаружены соединения всех этих трех элементов и разработаны способы получения их простых веществ и соединений различного состава, а также экспериментально определены составы новых соединений этих элементов и изучены их физико-химические и химические свойства. Сравнение ряда свойств атомов, простых и сложных веществ вновь открытых элементов со свойствами тех же веществ, предсказанных Д. И. Менделеевым в 1871 г. на основе периодического закона, показали, что они очень близки (табл. 7).

Таблица 7

Свойства простых веществ и соединений экасилициума (теория) и германия (эксперимент)

Свойства простого вещества и соединений экасилициума, предсказанные Д. И. Менделеевым (1871 г.)	Экспериментальные данные по свойствам простого вещества и соединений германия (1886 г.)
Атомная масса – 72 у. е.	Атомная масса – 72,6 у. е.
Серый тугоплавкий металл	Серый тугоплавкий полупроводник
Плотность – 5,5 г/см ³	Плотность – 5,35 г/см ³
Простое вещество может быть получено восстановлением его оксида водородом	Простое вещество получено восстановлением его оксида водородом

Окончание табл. 7

Свойства простого вещества и соединений эксилициума, предсказанные Д. И. Менделеевым (1871 г.)	Экспериментальные данные по свойствам простого вещества и соединений германия (1886 г.)
Формула оксида – ЭO_2	Формула оксида – GeO_2
Плотность оксида – $4,7 \text{ г/см}^3$	Плотность оксида – $4,7 \text{ г/см}^3$
Формула хлорида – ЭCl_4	Формула хлорида германия – GeCl_4
Плотность ЭCl_4 – $1,9 \text{ г/см}^3$	Плотность GeCl_4 – $1,887 \text{ г/см}^3$
Температура кипения ЭCl_4 – $90 \text{ }^\circ\text{C}$	Температура кипения хлорида германия GeCl_4 – $90 \text{ }^\circ\text{C}$

Эти данные полностью подтвердили достоверность положений периодического закона Д. И. Менделеева и способствовали его окончательному признанию в качестве одной из важнейших теоретических основ химии.

3.2. Современная формулировка закона Менделеева. Структура Периодической системы

- Блоки Периодической таблицы отражают сходное строение валентных орбиталей. Номер периода – это главное квантовое число валентной оболочки. Номер группы показывает число валентных электронов.

В настоящее время периодический закон в рамках представлений Д. И. Менделеева имеет несколько другую формулировку: **свойства элементов** (т. е. атомов определенного вида), **а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от величин атомных масс элементов.**

Эти изменения связаны с заменой понятия «атомный вес» на понятие «атомная масса», а также с новыми представлениями о

строении атомов и роли этого строения для понимания свойств простых и сложных веществ различных элементов.

Однако, несмотря на выдающиеся успехи, сопровождавшие практику периодического закона, по мере накопления экспериментальных данных выявлялось все больше фактов, которые не могли быть объяснены в рамках формулировки периодического закона, предложенной Менделеевым. В частности, в таблице имелось несколько пар элементов, которые были расположены вопреки закону: Ag – K; Co – Ni; Te – I и т. д. Оставалось неясным, есть ли не открытые еще элементы между водородом и гелием, а также сколько таких элементов между лантаном и гафнием.

Ответы на эти вопросы были получены в рамках второго этапа развития периодического закона, который завершился изменением его формулировки. Г. Мозли (1912 г.) на основе анализа рентгеновских спектров атомов и Дж. Чедвик (1920 г.) на основе результатов рассеяния α -частиц, независимо друг от друга, пришли к выводу, что номер элемента в Периодической системе численно равен заряду ядра атома (в единицах заряда электрона), а значит, числу протонов в ядре и числу электронов данного атома. В связи с тем что, согласно квантовой механике, величина заряда ядра определяет не только число электронов данного атома, но и в значительной степени их энергию, а следовательно, и свойства (характеристики) атомов, периодический закон в настоящее время формулируется через понятие заряда атома элементов.

Современная формулировка периодического закона: ***свойства элементов, их простых веществ, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величин зарядов ядер атомов элементов.***

Эта формулировка позволила устранить рассмотренные выше проблемы периодического закона: пары элементов Ag – K; Co – Ni; Te – I и т. д. расположены в таблице правильно, так как заряд ядра предыдущего атома больше заряда ядра последующего; между водородом и гелием не должны быть расположены другие элементы, так как заряд ядра атома водорода (+1), а атома гелия (+2); между барием и танталом должны располагаться 16 элементов, так как заряд ядра атома бария (+56), а тантала (+73).

Следующий этап в развитии периодического закона был связан с установлением строения электронных уровней и подуровней атомов всех элементов. При этом было выявлено, что элементы, объединенные в одну подгруппу, имеют сходное строение внешнего (валентного) электронного уровня: например, строение валентного уровня атомов Li, Na, K, Rb, Cs и Fr можно выразить в виде ns^1 , а для атомов галогенов (F, Cl, Br, I, At) – в виде ns^2np^5 . Причем строение этих уровней не тождественно, а сходно, так как орбитали этих электронных уровней характеризуются различными значениями главного квантового числа (n), т. е. энергии этих орбиталей различны. Атомы же элементов главной и побочной подгрупп имеют различное строение валентных электронных уровней, но одинаковое число электронов, расположенных в объеме орбиталей этих уровней. Например, атомы элементов главной подгруппы IV группы (C, Si, Ge, Sn, Pb) имеют строение валентного уровня типа ns^2np^2 , а атомы элементов побочной подгруппы IV группы (Ti, Zr, Hf, Rf) – типа $(n-1)d^2ns^2$.

В периодах слева направо происходит последовательное (с учетом принципа минимума энергии) заполнение орбиталей подуровней, начиная с более низких по энергии. При этом строение электронных подуровней определяется не только принципом наименьшей энергии, но и правилом Хунда. Поскольку первый энергетический уровень имеет в своем составе только одну орбиталь, число элементов первого периода равно двум (H и He). Во второй период попадают элементы, у которых валентным является второй энергетический уровень, в его состав входят два подуровня (2s и 2p), общее число орбиталей которых равно четырем. В связи с этим элементы второго периода можно разделить на s- и sp-элементы.

Развивающее задание: укажите, какие из элементов второго периода относятся к s-, а какие к sp-элементам.

В третий период входят элементы, валентным уровнем которых является совокупность орбиталей с $n = 3$. Данный уровень состоит из трех подуровней (3s, 3p и 3d). У первых двух элементов данного периода (Na и Mg) валентные электроны располагаются на 3s-орбитали, а при переходе от Al к Ar электроны последователь-

но заполняют 3p-орбитали. Для определения строения валентного уровня следующего атома (калия) необходимо вспомнить, что энергия атомных орбиталей в многоэлектронных атомах зависит от значения как главного, так и орбитального квантового числа, что связано со взаимодействием электрических полей электронов не только с полем ядра, но и между собой. Суммарное действие сил притяжения и отталкивания в системе приводит к ситуации, когда энергия орбитали 4s для атомов 19-го и 20-го элементов Периодической системы оказывается ниже, чем у орбиталей 3d. Это, в свою очередь, приводит к тому, что у атомов K и Ca электроны размещаются в объеме 4s-орбитали, а 3d-подуровень оказывается внешним. Однако рост заряда ядра меняет относительную энергию орбиталей 4s и 3d на противоположную, поэтому следующий электрон (у Sc) занимает свободное место на 3d-подуровне, при этом энергии 4s- и 3d-подуровней остаются очень близкими. Расчеты, подтвержденные спектральными данными, показывают, что энергия системы будет увеличиваться, если у скандия переместить один из электронов на свободную орбиталь 3d. Поэтому для Sc и еще девяти последующих элементов 3d-подуровень будет внутренним, а 4s – внешним (хотя рост заряда ядра, увеличивающий энергетический зазор между 4s- и 3d-подуровнями, в ряде случаев будет изменять число электронов на 4s-подуровне, например при переходе от V к Cr или от Ni к Cu). По окончании формирования электронами 3d-подуровня электроны последовательно размещаются в объеме орбиталей 4p-подуровня. В пятом периоде картина повторяется: для Rb и Sr энергия 5s-орбитали ниже, чем у 4d- и 4f-орбиталей. Поэтому заполнение орбиталей 4d (так же как и в предыдущем периоде) начинается только после того, как 5s будет заполнена. Аналогичные «аномалии», связанные не только с очередностью заполнения орбиталей (n-1)d и ns-подуровней, но и, например, с (n-1)d и (n-2)f, наблюдаются и в последующих периодах.

Таким образом, принцип построения таблицы, иллюстрирующей сущность периодического закона, базируется на представлениях о величинах зарядов атомных ядер, на электронном строении атомов и относительной энергии их валентных орбиталей, а сама таблица представляет собой совокупность горизонтальных

и вертикальных рядов, каждый из которых связан с указанными выше базовыми принципами.

Современная Периодическая система химических элементов (ПСХЭ), или таблица Менделеева, служит наглядным выражением периодического закона. А причина периодичных закономерностей изменения свойств в настоящий момент объясняется электронным строением атомов, сходством конфигураций, особенно строением внешних электронных уровней.

Известно много вариантов изображения таблицы Менделеева (геометрические фигуры, кривые, таблицы и т. д.), наиболее широко распространены двумерные табличные варианты ПСХЭ:

- короткая, или короткопериодная (восемь групп), в которой четвертый – седьмой периоды занимают по две строки, лантаноиды и актиноиды вынесены вниз под таблицу, а символы элементов главных и побочных подгрупп размещены около различных краев клеток;
- длинная, или длиннопериодная (восемнадцать групп), где лантаноиды и актиноиды вынесены вниз под таблицу (рис. 13);
- сверхдлинная, в которой каждый период занимает одну строку, включая лантаноиды и актиноиды.

Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК, IUPAC) рекомендуется использовать длиннопериодный вариант таблицы, однако в российских учебниках чаще всего можно увидеть наиболее компактную и удобную для иллюстрации короткую форму ПСХЭ.

Период – один или несколько рядов таблицы, включающий совокупность элементов, которая начинается s-элементом с конфигурацией валентного уровня типа ns^1 и заканчивается элементом с электронной формулой валентного уровня типа ns^2np^6 , за исключением первого периода, в котором располагаются только два элемента – H и He. В коротком варианте периодической системы периоды, состоящие из одного ряда, называются малыми (1–3-й), а из двух и более рядов – большими (4–7-й).

Группа – вертикальный столбец таблицы. Группы в длиннопериодном варианте пронумерованы арабскими, а в короткопериодном – римскими цифрами.

В коротком варианте ПСХЭ выделяют подгруппы:

- главные, которые состоят из элементов малых и больших периодов, валентные электроны расположены на ns - и np -подуровнях;
- побочные, которые включают только d -элементы.

Номер группы равен максимальному числу электронов на валентном уровне атомов. Водород по электронному строению атома формально может быть отнесен к первой группе, но в связи с тем что для завершения валентного уровня по типу атома гелия ему не хватает одного электрона, его часто помещают в группу к галогенам.

Элементы одной подгруппы имеют сходное электронное строение атомов, что объясняет сходство и закономерное изменение форм и физико-химические свойства их простых веществ и соединений. Во многих вариантах таблицы внизу под группой подписаны:

- общая формула высшего оксида;
- общая формула летучего водородного соединения.

Надо отметить, что формулы высших оксидов относятся к элементам как главных, так и побочных подгрупп, а водородные соединения образуют только элементы главных подгрупп.

Также выделяют **блоки** таблицы по типу валентных орбиталей:

- *s*-блок включает элементы 1–2-й групп ПСХЭ с конфигурацией внешних АО ns^1, ns^2 ;
- *p*-блок включает элементы 13–18-й групп ПСХЭ с конфигурацией внешних АО np^{1-6} ;
- *d*-блок включает переходные элементы-металлы 3–12-й групп ПСХЭ с конфигурацией внешних АО nd^{1-10} ;
- *f*-блок включает лантаноиды и актиноиды с конфигурацией внешних АО nfd^{1-14} .

3.3. Изменение атомных свойств элементов по подгруппам и периодам ПСХЭ

К атомным параметрам элементов относятся:

- а) орбитальный радиус ($R_{\text{орб}}$);
- б) потенциал (энергия) ионизации (I);
- в) энергия сродства к электрону ($E_{\text{ср}}$);
- г) электроотрицательность (χ).

Численные значения этих параметров для конкретного атома определяются:

- а) значением эффективного заряда ядра ($q_{\text{эф}}$);
- б) эффектом проникновения.

В свою очередь, **эффективный заряд ядра** представляет собой величину условного положительного заряда, который действует на электроны внешнего валентного уровня. Его значение для конкретного атома рассчитывают, исходя из значения заряда ядра атома и строения его предвнешних (по отношению к рассматриваемой орбитали) электронных уровней и подуровней. Например, атом лития имеет заряд ядра (+3) и электронное строение $1s^2 2s^1$, тогда поле ядра, проходящее через электронную орбиталь $1s^2$, частично «нейтрализуется», т. е. его напряженность, условно, уменьшается до значения (+1) – это и есть значение эффективного заряда ($q_{\text{эф}}$) ядра атома лития по отношению к электрону $2s$ -орбитали. Аналогично для атома натрия: заряд ядра (+11), электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, тогда $q_{\text{эф}} = 11 - 10 = +1$. Снижение напряженности поля заряда ядра по отношению к орбиталям внешних подуровней носит название **эффекта экранирования**.

Орбитальный радиус атома ($R_{\text{орб}}$) – расстояние от ядра атома до максимума электронной плотности валентного энергетического подуровня с максимальным значением орбитального квантового числа (l), при условии что в объеме хотя бы одной из его орбиталей имеются электроны. Например, орбитальный радиус атома азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) равен расстоянию от ядра атома до максимума электронной плотности орбиталей $2p$ -подуровня. Положение максимума электронной плотности в системе для указанного

энергетического подуровня рассчитывают теоретически с использованием соответствующих волновых функций и уравнения Шредингера. $R_{\text{орб}}$ – параметр изолированного атома.

Орбитальные радиусы атомов в малых периодах уменьшаются слева направо (приложение А). Это объясняется ростом в указанном направлении зарядов их ядер при сохранении значений главного квантового числа валентных орбиталей. Можно заметить и некоторые особенности изменения радиусов внутри периода: в пределах s- и p-блоков наблюдается плавное уменьшение величины $R_{\text{орб}}$ (рис. 14, 15), однако при переходе от Mg к Al, от Zn к Ga, от Cd к In и от Hg к Tl орбитальный радиус увеличивается, что связано с нерегулярным изменением значений эффективного заряда ядра.

Ковалентный и металлический атомный радиусы – полусумма расстояний между ядрами соседних атомов в молекулах или в кристаллических решетках простых веществ.

Вид атомного радиуса (ковалентный или металлический), определяемого по данному методу, зависит от типа простого вещества: ковалентный атомный радиус определяется для простых

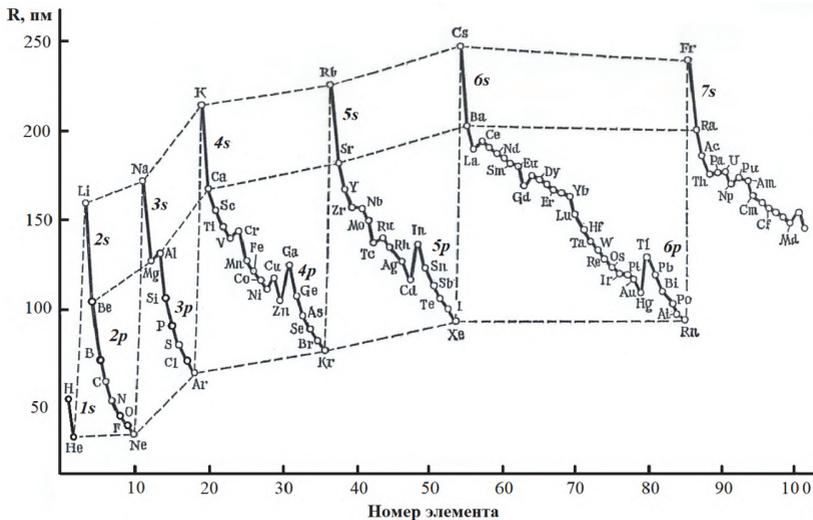


Рис. 14. Изменение значений орбитальных радиусов по периодам и группам ПСХЭ

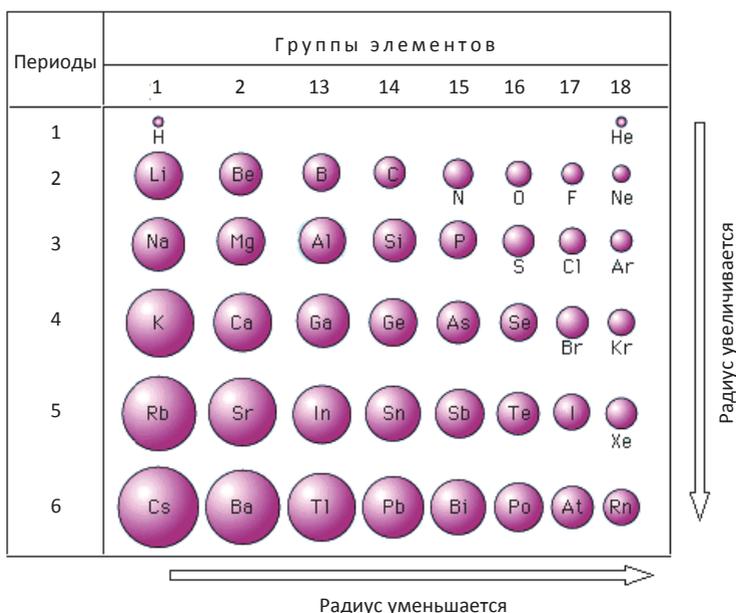


Рис. 15. Изменение орбитального радиуса атомов s- и p-элементов

веществ с неполярной ковалентной связью, а металлический атомный радиус – для металлов с металлической кристаллической решеткой. Следует обратить внимание, что если элемент характеризуется наличием нескольких видов простых веществ (аллотропия, полиморфизм), то для него значения экспериментально определенных атомных радиусов, которые были получены при использовании различных модификаций простого вещества, могут значительно отличаться друг от друга. В принципе, данную проблему можно решить, постулировав, что это понятие относится только к простым веществам, стабильным в стандартном состоянии, но и в этом случае практическая роль этого параметра, например для прогноза длин связей в различных соединениях данного элемента, будет не велика.

Ионный радиус определяется, исходя из экспериментальной длины химической связи в кристалле ионного вещества и извест-

ного значения радиуса иона-партнера. Этот радиус устанавливается косвенным путем на основе закономерностей изменения длин связей в кристаллах, содержащих этот ион. Указанные методики могут базироваться на следующих принципах:

- ионный радиус анионов определяют как половину расстояния между анионами в кристалле (Ланде, 1920 г.). Такой подход условно применим для кристаллов, в которых небольшие катионы обеспечивают соприкосновение больших анионов друг с другом;
- расстояние между ионами делят пропорционально значениям поляризуемости ионов, так как поляризуемость пропорциональна объему иона (Вазастьерн, 1923 г.);
- межионное расстояние делят пропорционально эффективным зарядам ядер ионов (Полинг, 1927 г.);
- экспериментально определяют распределение электронной плотности в кристаллах дифракционными методами.

Следует подчеркнуть, что разные методики оценки дают неодинаковые значения радиуса выбранного иона. Поэтому, например, ионный радиус частицы O^{2-} согласно Полингу составляет 140 пм, согласно Гольдшмидту – 132 пм, согласно Райсу – 176 пм, а согласно Белову и Бокию – 136 пм. Тогда, например, ионный радиус Mg^{2+} , получаемый вычитанием ионного радиуса O^{2-} из экспериментально найденного значения межионного расстояния (расстояние между ядрами ионов), не будет одинаковым в таблицах, представленных этими авторами.

Значения ионных радиусов также зависят от координационного числа (КЧ) иона в кристаллической решетке, поэтому в таблицах радиус иона одного и того же элемента (фиксированного заряда) будет иметь различные значения. На практике в неорганической химии наиболее часто применяются таблицы ионных радиусов, предложенных Полингом (для КЧ = 6) или Шенноном [6], в работе которого представлены значения одних и тех же катионов для различных значений КЧ.

Ионные радиусы катионов одного и того же элемента быстро уменьшаются по мере роста их зарядов. Изменение относительных объемов катионов и анионов различных элементов, а также

объемов атомов элементов главной подгруппы VIII группы показано на рис. 16.

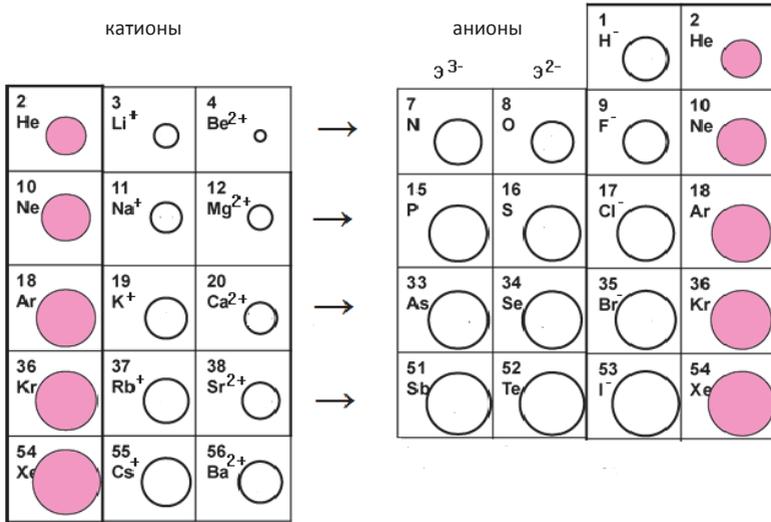


Рис. 16. Ионные радиусы атомов s- и p-элементов в сравнении с орбитальными радиусами атомов элементов главной подгруппы VIII группы

Ионные радиусы используются при описании строения кристаллических веществ.

Общая закономерность: **объем всех простых анионов больше своих атомов, а всех простых катионов – меньше.**

Увеличение радиуса простого аниона по сравнению с радиусом атома объясняется ростом электрон-электронных отталкиваний, вызванным появлением в системе дополнительных электронов (электрона).

Уменьшение же радиуса простого катиона по сравнению с исходным атомом объясняется не только снижением энергии электрон-электронных отталкиваний (за счет уменьшения числа электронов в системе), но и возможным уменьшением главного или побочного квантовых чисел орбиталей, до электронного максимума которых измеряется радиус. Например, как было по-

казано выше, орбитальный радиус атома азота ($1s^2 2s^2 2p^3$) равен расстоянию от ядра атома до максимума электронной плотности орбиталей 2p-подуровня, орбитальный радиус N^{3+} – до максимума электронной плотности 2s-орбитали.

Характер изменения значений ионных радиусов с одинаковым зарядом аналогичен изменению орбитальных радиусов, например изменение радиусов Me^{2+} по ряду Be – Mg – Ca – Sr – Ba – Ra, или ионных радиусов галогенов.

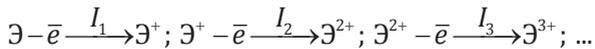
Основные выводы:

а) значения орбитальных радиусов атомов в малых периодах уменьшаются слева направо, та же тенденция сохраняется и в больших периодах, однако в ряде случаев (при нерегулярном изменении эффективного заряда ядра) значения орбитальных радиусов могут возрасть;

б) характер изменения ковалентных радиусов отличен от характера изменения орбитальных радиусов в периодах;

в) изменение металлических атомных радиусов в периодах близко по характеру к изменению орбитальных радиусов.

Потенциал (энергия) ионизации равен энергии, необходимой для отрыва электрона от изолированного атома, находящегося в основном состоянии (первый потенциал ионизации (I_1), или от положительно заряженного иона (второй и последующие потенциалы ионизации (I_2, I_3 и т. д.)). Электроны последовательно удаляются от атома на бесконечно большое расстояние, начиная с орбиталей, имеющих максимальную энергию, т. е. из объема атомных орбиталей внешнего валентного подуровня:



при этом значения $I_3 > I_2 > I_1$ (приложение Б).

Энергию ионизации удобно выражать в электронвольтах (эВ), но можно преобразовать и в джоули ($1 \text{ эВ} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

Изменение значений первых потенциалов ионизации в ПСХЭ носит периодический характер (рис. 17). Их значения определяются тремя основными факторами: а) значением орбитального радиуса атома; б) значением эффективного заряда ядра атома; в) величиной эффекта проникновения; г) прочими эффектами (строение

подуровня, с которого удаляется электрон, электрон-электронное отталкивание и т. д.).

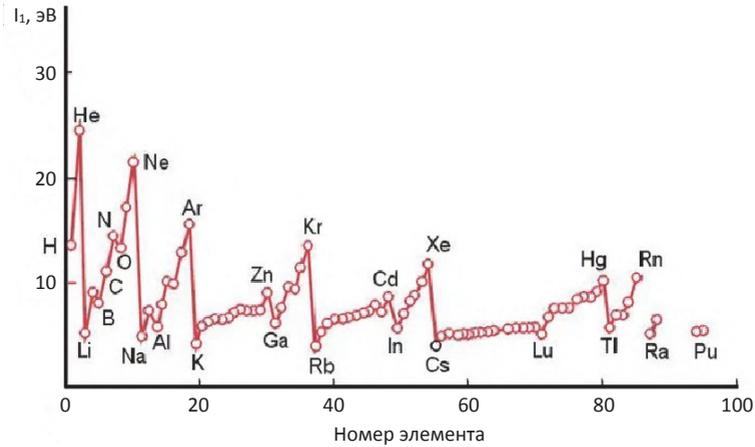


Рис. 17. Изменение значений первого потенциала ионизации (I_1) от номера элемента в ПСХЭ [2]

Понятие **эффекта проникновения** вытекает из представлений квантовой механики, описывающей состояние электрона в атоме (см. рис. 10). Кривые радиального распределения вероятности нахождения электрона в атоме свидетельствуют, что вероятность его нахождения вблизи ядра не равна 0. При этом расчеты показывают, что максимальной проникающей способностью характеризуются электроны, основное состояние которых описывается с помощью s -орбитали, а по ряду p -, d -, f -состояний проникающая способность резко падает.

Вторым фактором, влияющим на величину эффекта проникновения, является удерживающая способность электронных подуровней, под которые проникает рассматриваемый электрон. Удерживающая способность подуровней снижается в ряду $f \rightarrow d \rightarrow p \rightarrow s$. Таким образом, максимальное значение эффекта проникновения наблюдается для электрона в s -состоянии, проникающего под предвнешний, завершённый f -подуровень. Учет этого эффекта при описании потенциалов ионизации также необходим, если электрон,

находящийся в s-состоянии, проникает под предвнешний завершённый d-подуровень. Эффект проникновения электронов, находящихся в p-состоянии, может быть значительным только в случае их проникновения под завершённый f-подуровень.

В первом приближении (на основе электростатической модели) можно считать, что **уменьшение значения орбитального радиуса атома, а также рост значения эффективного заряда ядра ($q_{эф}$) атома должны способствовать увеличению значения первого потенциала ионизации.**

Рассмотрим изменение первых потенциалов ионизации (I_1) элементов второго периода (табл. 8). В связи с тем что атомы данных элементов в качестве предвнешних подуровней имеют s-подуровни ($1s^2$ или $2s^2$), удерживающая способность которых минимальна, влияние эффекта проникновения на величину I_1 незначительно и не играет существенной роли при изменении этого параметра атомов по периоду.

Таблица 8

Характеристики свойств атомов второго периода

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Строение	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$
$q_{ядра}$	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10
$q_{эф}$	+1	+2	+1	+2	+3	+4	+5	+6
$R_{орб}$, пм	159	104	77	60	49	41	36	32
I_1 , эВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,54	13,61	17,42	21,56
$E_{ср}$, эВ	0,59	-0,19	0,30	1,27	-0,21	1,47	3,45	-0,22

Как следует из данных табл. 8, изменение значений $q_{эф}$ в периоде слева направо не всегда пропорционально изменению заряда ядра атома элементов, что связано с появлением у бора В (в отличие от Ве) электрона на 2p-подуровне. Это приводит к тому, что величина $q_{эф}$ оказывается одинаковой у двух пар элементов: Li, В и Ве, С. Однако значения орбитальных радиусов атомов элементов в этих парах различны: орбитальный радиус от Li к В и от Ве к С уменьшается, что способствует росту потенциала ионизации бора по сравнению с

литием, а также углерода по сравнению с бериллием. В то же время значения I_1 у бора меньше, чем у Be (уменьшение радиуса атома не компенсирует снижение значения $q_{эф}$), а также меньше, чем у углерода (рост значения $q_{эф}$ и уменьшение орбитального радиуса).

При переходе от С к N растет значение $q_{эф}$ и уменьшается орбитальный радиус: оба фактора способствуют росту значения I_1 .

При переходе от N к O на одной из орбиталей 2p-подуровня появляется электронная пара, что приводит к росту межэлектронного отталкивания. Оно настолько значительно, что ни рост $q_{эф}$ у кислорода, ни уменьшение его эффективного радиуса не могут скомпенсировать это отталкивание, поэтому при переходе от N к O значение I_1 уменьшается. Компенсация межэлектронного отталкивания достигается только у F и Ne (рост значения $q_{эф}$ и уменьшение орбитального радиуса).

В третьем периоде строение валентных уровней атомов элементов от натрия к аргону повторяет (на более высоком энергетическом уровне – переход от $3s^1$ к $3s^23p^6$) строение валентных уровней атомов элементов второго периода, поэтому для элементов второго и третьего периодов характер изменения значений первых потенциалов ионизации аналогичен.

В больших периодах тенденция роста значений первого потенциала слева направо сохраняется, однако в ряде случаев она нарушается.

Развивающее задание: найдите на рис. 17 пары элементов с «аномальным», по сравнению с общей тенденцией, изменением значений I_1 , объясните причину этих аномалий. Укажите, какой характер имеет функция изменения значений I_1 по мере роста величин зарядов ядер, представленная на рис. 17.

Рассмотрим характер и причины изменения потенциалов ионизации в главных и побочных подгруппах на примере IV группы.

В *главную подгруппу IV группы* ПСХЭ входят углерод, кремний, германий, олово, свинец, а также искусственно полученный флеровий. Последний рассматривать не будем, так как период его полураспада составляет несколько секунд, поэтому атомные свойства

определить затруднительно. На последнем энергетическом уровне рассматриваемые атомы имеют по четыре электрона, следовательно, можно говорить о четырех потенциалах ионизации, два из которых связаны с отрывом электронов с *р*-орбиталей валентного уровня (I_1, I_2) и два – с отрывом электронов с *ns*-орбиталей (I_3, I_4).

Значения эффективных зарядов ядер атомов рассматриваемых элементов по отношению к валентным орбиталям одинаковы, поэтому данный фактор не оказывает влияния на тенденции изменения всех потенциалов ионизации по подгруппе.

По поводу низших потенциалов ионизации следует отметить, что эффект проникновения *р*-электронов относительно низкий, поэтому его также можно не учитывать. Следовательно, I_1 и I_2 у атомов элементов от углерода к свинцу будут изменяться обратно пропорционально значениям орбитальных атомных радиусов (табл. 9) с учетом периодических закономерностей (рис. 18).

Таблица 9

Свойства атомов элементов главной подгруппы IV группы

Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Орбитальный атомный радиус, пм	62	107	109	124	122
Электронные оболочки предвнешнего уровня	$2\bar{e}$	$8\bar{e}$	$18\bar{e}$	$18\bar{e}$	$18\bar{e}$
Потенциал ионизации I_1 , эВ	11,26	8,15	7,88	7,33	7,42
Потенциал ионизации I_3 , эВ	47,86	33,46	34,21	30,7	31,9

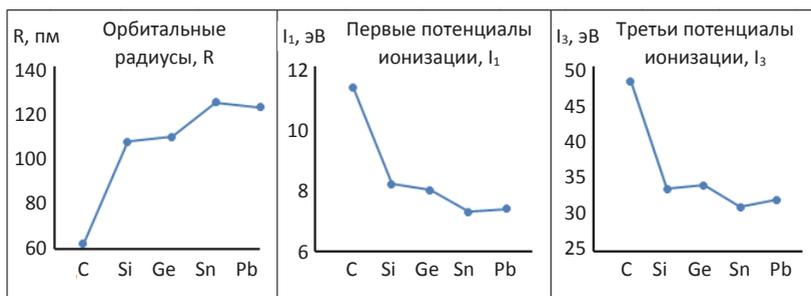


Рис. 18. Характеристики атомов элементов главной подгруппы IV группы

Высшие потенциалы ионизации атомов рассматриваемой подгруппы (I_3, I_4) связаны с отрывом s-электронов, поэтому нужно учитывать эффект проникновения s-электронов, величина которого существенно возрастает при проникновении электронов под завершённые d- и f-подуровни в случае германия и свинца соответственно. Поэтому значения высших потенциалов ионизации при переходе от C к Si снижаются, при переходе от Si к Ge немного возрастают, при переходе от Ge к Sn – уменьшаются (одинаковый эффект проникновения на фоне роста орбитального радиуса), а при переходе от Sn к Pb – увеличиваются.

На примере данной подгруппы четко видно, что закономерность изменения атомных свойств (уменьшение потенциалов ионизации, рост радиусов атомов) приводит к изменению типа и свойств простых соединений. Типичный неметалл углерод имеет большое число полиморфных (графит, алмаз) и аллотропных модификаций (карбины, графен, фуллерены), кремний, германий и α -Sn – полупроводники, а β -Sn и свинец имеют уже металлическую проводимость.

Проанализируем изменения потенциалов ионизации на примере **побочной подгруппы IV группы** ПСХЭ, куда входят титан, цирконий, гафний и высокорadioактивный искусственно синтезированный резерфордий. Электронная конфигурация основного состояния этих атомов $(n-1)d^2ns^2$, поэтому рассматриваемые атомы, как и атомы главной подгруппы 4-й группы, имеют четыре потенциала ионизации. Однако, в отличие от атомов главной подгруппы, первые два потенциала ионизации (низшие) связаны с отрывом электронов с ns-орбиталей валентного уровня (I_1, I_2), а высшие – с отрывом электронов с nd-орбиталей (I_3, I_4). Сразу отметим, что по сравнению с s- и p-элементами у переходных металлов потенциалы ионизации изменяются незначительно, что связано с эффектами d- и f-сжатия и небольшого изменения радиусов по подгруппе (рис. 19).

Значения эффективных зарядов ядер атомов рассматриваемых элементов, так же как и у главной подгруппы, не оказывают влияния на тенденции изменения всех потенциалов ионизации по подгруппе (табл. 10).

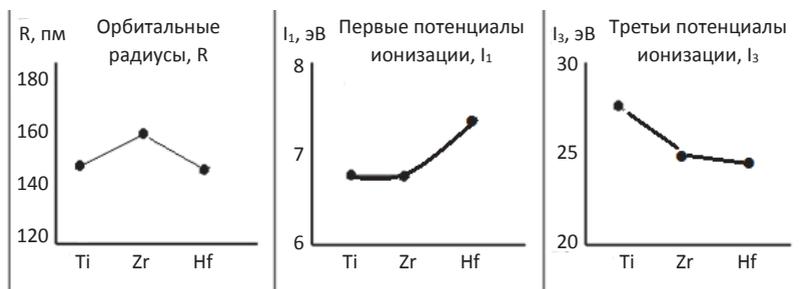


Рис. 19. Характеристики атомов элементов побочной подгруппы IV группы

Таблица 10

Свойства атомов элементов побочной подгруппы IV группы

Свойство	Ti	Zr	Hf
Орбитальный атомный радиус, пм	148	159	147
Электронная конфигурация основного энергетического состояния	[Ar]3d ² 4s ²	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
Электронные оболочки предвнешнего уровня	8ē	18ē	18ē
Потенциал ионизации I ₁ , эВ	6,83	6,84	7,49
Потенциал ионизации I ₂ , эВ	13,57	12,93	14,91
Потенциал ионизации I ₃ , эВ	28,14	24,80	24,30

Рассматривая значения первых потенциалов ионизации, нужно учитывать эффект проникновения s-электронов под завершённые d- и f-оболочки в случае циркония и гафния соответственно. При переходе от титана к цирконии эффект проникновения s-электронов увеличивается на фоне роста орбитального радиуса – действие двух противоположных факторов компенсирует друг друга, поэтому значения I₁ от титана к цирконии практически одинаковые. При переходе от циркония к гафнию эффект проникновения s-электронов увеличивается на фоне уменьшения орбитального радиуса. Действие двух этих факторов увеличивает

значения I_1 при переходе от циркония к гафнию. Аналогично происходит изменение и второго потенциала ионизации в этой подгруппе. I_3 и последующие потенциалы ионизации для ионов этих элементов связаны с отрывом d-электронов, имеющих низкое значение эффекта проникновения, тогда значения I_3 и I_4 у ионов элементов от титана к цирконию будут изменяться обратно пропорционально значениям орбитальных атомных радиусов, которые имеют тенденцию к росту.

Знание закономерностей изменения потенциала ионизации в периодах и подгруппах таблицы Менделеева позволяет для этих направлений прогнозировать:

- изменение характера (типа) химической связи в формах с выбранным партнером (например, кислородом, водородом или любым другим элементом), а следовательно, и их свойств;
- изменение типа простых веществ;
- возможность атомов образовывать различные типы химических связей (ковалентных, металлических, ионных).

Энергией сродства атома к электрону (E_{cp}) называется энергия, необходимая для отрыва электрона от отрицательно заряженного иона типа Э^- при температуре 0 К (атом и ион находятся в своих основных состояниях): $\text{Э}^- - \bar{e} \rightarrow \text{Э}$ (приложение В).

Энергия сродства к электрону зависит от тех же факторов, что и потенциал ионизации, изменение в периодах имеет периодический характер, а в подгруппах s- и p-элементов ее изменение зависит от строения валентных уровней атомов и строения их предвнешних энергетических уровней. Как правило, по главным подгруппам энергия сродства уменьшается сверху вниз за счет увеличения радиуса. Однако имеются исключения: например, $E_{cp}(\text{F}) < E_{cp}(\text{O})$ из-за того, что электронное облако фтора чрезвычайно плотное и добавлять еще один электрон не так выгодно, как для хлора с большим радиусом.

Для любого атома $|E_{cp}| < |I_1|$, потому что появление дополнительного электрона в атоме увеличивает энергию отталкивания валентных электронов между собой. По периоду на фоне уменьшения объема атома возрастает межэлектронное отталкивание, что увеличивает различие этих величин.

Электроотрицательность (χ , ЭО). Электроотрицательность (ЭО) – суммарный атомный параметр, указывающий на способность экранированного ядра атома смещать на себя электронную плотность химической связи, образованную данным атомом с атомом-партнером. Поскольку смещение электронной плотности химической связи в направлении ядер атомов-партнеров зависит от множества факторов, а подходов к определению этой величины, основанных на экспериментальных результатах, квантово-механических расчетах или их комбинациях, может быть несколько, в настоящее время существует несколько шкал ЭО.

Наиболее часто используют шкалы ЭО по Полингу, Малликену или Оллреду – Рохову. Отметим, что значения ЭО в разных системах отличаются, хотя последовательности расположения элементов в пределах различных шкал близки (табл. 11).

Таблица 11

Значения электроотрицательности химических элементов по Полингу (1-я строка), Малликену (2-я строка), Оллреду – Рохову (3-я строка)

H							He
2.10							–
7.18							12.18
2.20							5.50
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	–
2.58	4.56	4.28	6.00	7.24	7.54	10.42	10.64
0.97	1.47	2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	4.84
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	–
2.84	3.72	3.22	4.76	5.62	6.22	8.30	7.72
1.01	1.23	1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.20
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	–
2.42	2.37	3.19	4.80	5.31	5.89	7.61	6.79
0.91	1.04	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	2.94

Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	–
2.33	2.09	3.05	4.27	4.79	5.51	6.73	5.85
0.89	0.99	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.4
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89	1.83	2.06	2.02	2.00	2.20	–
2.18	2.37	3.16	3.89	4.12	4.88	6.00	5.16
0.86	0.97	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	2.06

Согласно Малликену, ЭО определяется как арифметическая полусумма I_1 и E_{cp} . В основе такого представления лежат смысловые характеристики суммируемых величин. Так, I_1 фактически показывает, насколько прочно атом удерживает собственный электрон, а E_{cp} – насколько прочно он удерживает дополнительный электрон. Тогда чем больше значения I_1 и E_{cp} атома, тем более высока вероятность смещения в сторону его ядра электронной плотности его связи с партнером.

По Л. Полингу, электроотрицательность может быть определена квантово-механическим методом на основе величин нормирующих множителей у АО, образующих молекулярную орбиталь, например в соединении АВ. Если один из нормирующих множителей (c) в уравнении $\Psi_{mo} = c_1\Psi_{AO1} + c_2\Psi_{AO2}$ больше другого, то это означает, что молекула АВ – полярна. Величина полярности связи дает возможность судить об относительной способности экранированного ядра одного атома (по сравнению с ядром атома-партнера) смещать на себя электронную плотность химической связи.

Эту величину Полинг предложил рассчитывать, исходя из экспериментально определенных энергий химической связи в молекулах A_2 и B_2 и энергии связи в молекуле АВ. Тогда изменение энергии в системе должно быть пропорционально величине $\Delta = E_{AB} - 1/2(E_1 + E_2)$, где E_1 и E_2 – энергия связи в молекулах A_2 и B_2 соответственно.

В таком случае Δ , выраженная в ккал/моль, будет связана с ЭО А и В (χ_A и χ_B) соотношением $(\chi_A - \chi_B) = 0,208\sqrt{\Delta}$.

Для того чтобы вычислить, например, $\chi_{\text{В}}$, надо знать величину $\chi_{\text{А}}$, т. е. необходимо задать точку отсчета. За такую точку Полинг принимает электроотрицательность водорода, приписывая значению его χ величину 2,1. Тогда, например, χ_{Li} будет близка к 1, а χ_{F} – к 4.

Сравнение величин электроотрицательности химических элементов по Полингу, Малликену и Оллреду – Рохову приведены в табл. 11. Значения электроотрицательности химических элементов по Полингу приведены в приложении Г.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какие свойства электронов характерны для частиц, а какие – для волн? Приведите примеры. Для каких еще частиц свойственен корпускулярно-волновой дуализм?
2. Опишите атом по модели Бора. Каковы ее недостатки? Каким образом Зоммерфельд усовершенствовал модель Бора?
3. Нужно ли изучать историю открытия современных моделей атома? Чему учат эти разработки?
4. Опишите первоначальные попытки построения периодической таблицы (расположение элементов на винтах и конусах). Каковы преимущества и недостатки различных моделей?
5. Какие атомные свойства изменяются периодически? Опишите тенденции изменения их по периодам и группам.
6. Объясните изменение орбитальных радиусов в ряду 3d-элементов.
7. Сравните значения первого потенциала ионизации и энергии сродства к электрону для атома одного и того же элемента. Насколько отличаются величины? На каких свойствах это скажется?
8. Что представляет собой «пустая» атомная орбиталь? Например, 3d⁰ для хлора? Участвует ли эта орбиталь в образовании связей?
9. Чем определяется полная энергия электрона в атоме?
10. Что такое «эффект проникновения», «эффект экранирования»?

4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ТЕОРИЯХ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Описание строения различных форм в неорганической химии в ряде случаев может базироваться на полуколичественных моделях. В этой главе мы рассмотрим развитие представлений о структуре вещества, а также некоторые понятия, которые используются в различных разделах неорганической и органической химии для описания строения широкого круга веществ.

4.1. Теория электрохимического дуализма

Исторически первая попытка объяснить причины формирования химических связей базировалась на представлениях о том, что все атомы представляют собой особый вид диполей с преобладанием одного из зарядов. Атом с избыточным положительным зарядом назывался электроположительным (Mg, Ca, K и т. д.), а с избыточным отрицательным зарядом – электроотрицательным (O, S, Cl и т. д.). При образовании из таких атомов сложных веществ возможны были три варианта: а) в молекуле (агрегате) преобладает положительный заряд; б) в молекуле (агрегате) преобладает отрицательный заряд; в) в молекуле (агрегате) заряд нейтральный.

Вещества первого типа были названы основными, а вещества второго типа – кислотными (рис. 20).

Так, предполагается, что основные оксиды состоят из двух частей: электроотрицательного атома кислорода и электроположительного атома одного из элементов. Продукты их взаимодействия с нейтральной водой (основания) также электроположительны.

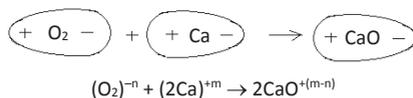


Рис. 20. Образование основного оксида в рамках теории электрохимического дуализма

При химическом взаимодействии такие атомы или группы атомов ориентируются друг на друга противоположно заряженными полюсами и сближаются. Образование между ними химической связи сопровождается выделением энергии и частичной нейтрализацией заряда:



Недостатком теории электрохимического дуализма, основные положения которой представлены выше, является узкий круг веществ, которые могли быть описаны с ее помощью. В частности, она не объясняла образования многоатомных молекул простых веществ, комплексных соединений, а также протекания реакций замещения.

4.2. Теория валентности

Пришедшая на смену теории электрохимического дуализма теория валентности постулировала, что каждый атом имеет особое свойство – **валентность**, под которой понималась его способность присоединять определенное число атомов другого химического элемента или замещать такое же число его атомов в соединении. За единицу валентности была принята валентность атома водорода. Для других атомов валентность определялась числом атомов H, которое этот атом присоединяет или замещает. Так, K, Na, Cl одновалентны, потому что образуют соединения состава KH, NaN, HCl, а O и S – двухвалентны (H₂O, H₂S), N в NH₃ трехвалентен, углерод в метане четырехвалентен, а в CO – двухвалентен. При этом допускалось, что атом данного элемента может

иметь несколько валентностей. Большой вклад в развитие теории валентности внесли Ф. А. Кекуле, А. М. Бутлеров, А. Вернер и др. Кекуле установил, что углерод в органических соединениях обычно четырехвалентен, а Вернер на основании этого построил координационную теорию (1893 г.), описывающую природу и строение комплексных соединений.

В современном понимании понятие «валентность» используется в теории метода валентных связей (МВС) и трактуется как число двухэлектронных химических связей, которые образует атом данного элемента в данном соединении по обменному или донорно-акцепторному механизму. В связи с этим можно считать (согласно теории МВС), что максимальная валентность атома равна числу его валентных орбиталей, т. е. валентность водорода равна 1, максимальная валентность атомов элементов второго периода равна 4, а валентность атомов элементов третьего периода равна 9 за счет появления орбиталей 3d-подуровня.

Для своего времени теория валентности сыграла положительную роль в описании молекулярных соединений, что позволило сделать дальнейшие шаги в совершенствовании представлений о молекулярных веществах.

При описании соединений используются, кроме того, понятие «степень окисления» – условный заряд частицы (иона), в предположении, что связи в соединении ионные; понятие «координационное число» (КЧ) – число частиц, окружающих данную частицу в кристаллической решетке (ионные соединения, простые вещества металлического и неметаллического типа – кремний, бор и т. д.), а также комплексобразователь в молекулах и ионах комплексных соединений.

Несомненным достоинством теории валентности является наглядное изображение молекул, что используется до сих пор, хотя и в несколько трансформированном виде. Основной недостаток теории – отсутствие данных о природе сил взаимодействия при образовании химических связей, об устойчивости одних соединений и неустойчивости других.

4.3. Теория ионной химической связи

Одна из первых успешных попыток описания химической связи принадлежит В. Косселю (1916 г.). При создании своей теории Коссель использовал эмпирические представления о высокой стабильности внешних 2- и 8-электронных оболочек. Он предположил, что все атомы, образующие химические связи, стремятся повысить свою стабильность за счет такого строения внешнего электронного уровня. При этом стабильное состояние может быть достигнуто как за счет отдачи внешних электронов, так и путем их присоединения к атому. Механизм образования связи можно представить в виде трех этапов (рис. 21):

1. Ионизация менее электроотрицательного атома (до образования стабильной электронной оболочки): $\text{Na} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Na}^+$.
2. Присоединение электрона к более электроотрицательному атому (до образования стабильной электронной оболочки): $\text{Cl} + 1\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^-$.
3. Электростатическое взаимодействие (притяжение) образовавшихся ионов: $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl}$.

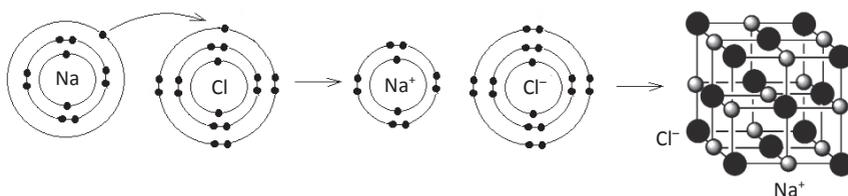


Рис. 21. Схема образования хлорида натрия из атомов по теории ионной химической связи

Как видно из рис. 21, начальная форма продукта реакции – ионная молекула, образованная за счет электростатического притяжения двух разноименно заряженных частиц. Достоинством этой теории является постулирование электростатического механизма взаимодействия ионов, не требующего привлечения сложного аппарата квантовой механики.

Вопрос о том, какой из взаимодействующих атомов будет ионизироваться, решается путем сравнения электроотрицательности взаимодействующих атомов. Например, для атомов А и В ионная пара типа A^+B^- образуется в том случае, если

$$E_{\text{ср.}}(B) - I(A) > E_{\text{ср.}}(A) - I(B), \text{ т. е. } E_{\text{ср.}}(B) + I(B) > E_{\text{ср.}}(A) + I(A).$$

Степень передачи электрона от одного атома к другому (степень ионности) определяется разницей электроотрицательностей: чем она больше, тем выше значение этого параметра связи.

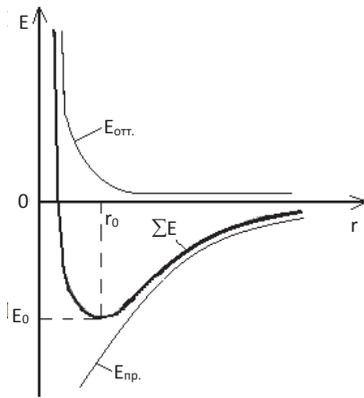


Рис. 22. Зависимости энергий притяжения ($E_{\text{пр.}}$), отталкивания ($E_{\text{отт.}}$) и суммарной энергии (ΣE) от величины межъядерного расстояния (r)

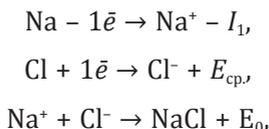
С энергетической точки зрения процесс образования ионной молекулы можно рассматривать как изменение энергии системы за счет противоборства в системе сил притяжения и отталкивания (рис. 22).

Притяжение в системе обусловлено противоположными зарядами взаимодействующих ионов и (согласно закону Кулона) понижает энергию рассматриваемой системы тем значительнее, чем меньше расстояние между взаимодействующими ионами ($E_{\text{пр.}}$). Однако сближение ионов увеличивает и энергию отталкивания в системе – за счет сближения электронных оболочек ионов, на которых находятся электроны ($E_{\text{отт.}}$).

На первом этапе в системе превалирует притяжение за счет большей напряженности суммарного заряда взаимодействующих ионов. Однако по мере сближения электронных оболочек катиона и аниона, а также ядер этих частиц энергия отталкивания сначала сравнивается с энергией притяжения, а затем начинает ее превосходить. Результатом действия двух этих сил является возникновение состояния системы, которое характеризуется минимальным значением энергии. Это состояние описывается с помощью двух параметров: r_0 – равновесное расстояние между ядрами взаимо-

действующих ионов (длина химической связи в ионной молекуле) и E_0 – величина энергии системы в равновесном состоянии, по сравнению с системой, состоящей из двух противоположно заряженных ионов, находящихся друг от друга на бесконечно большом расстоянии (энергия химической связи в ионной молекуле).

Для описания процесса образования ионной молекулы можно использовать и параметры взаимодействующих атомов:



где I_1 – первый потенциал ионизации натрия;

$E_{\text{ср.}}$ – энергия сродства к электрону хлора;

E_0 – энергия химической связи ионной молекулы, определяемая энергией кулоновского взаимодействия.

Тепловой эффект процесса в целом (Q), в соответствии с законами термодинамики [3], может быть выражен следующим образом:

$$Q = -I_1 + E_{\text{ср.}} + E_0.$$

Согласно принципу минимума энергии системы, чем более прочной будет ионная пара и чем меньше затрат на ионизацию менее электроотрицательного атома, тем больше Q рассматриваемого процесса. Также значения Q увеличиваются с ростом $E_{\text{ср.}}$.

В реальных системах молекулы NaCl могут существовать только при высоких температурах. При охлаждении системы происходит процесс их ассоциации с образованием ионных кластеров $(\text{NaCl})_n$ (рис. 23).

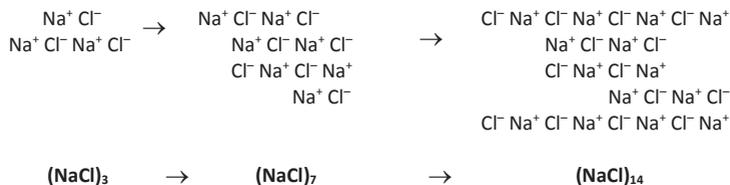


Рис. 23. Процесс формирования ионных кластеров (модель 2D)

Образование в системе кластеров приводит к переходу от газообразного состояния ионного вещества в жидкое. На рис. 23 показаны полимолекулярные кластеры, однако в жидкой фазе могут существовать (и существуют) анионные и катионные кластеры, имеющие различную величину заряда. Дальнейшее снижение температуры системы способствует постепенному росту объемов кластеров, из которых при температуре кристаллизации происходит формирование ионного кристалла.

Рассматриваемый кристаллический хлорид натрия имеет примитивную кубическую элементарную ячейку, в которой КЧ катиона и аниона равно 6: ион натрия окружен шестью ионами хлора, находящимися на расстоянии r , и двенадцатью хлорид-ионами на расстоянии $r\sqrt{2}$ и т. д. (аналогично окружение и ионов хлора ионами натрия). Это позволяет рассчитать энергию кристаллической решетки ($E_{кр.}$) по уравнению Борна – Ланде:

$$E_{кр.} = \frac{M \cdot N_A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \bar{e}^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right),$$

где M – константа Маделунга, которая, с учетом приведенных выше соотношений, для хлорида натрия имеет значение $M = 6 - 12/\sqrt{2} - 8\sqrt{3} - 6\sqrt{4} - \dots = 1,75$;

N_A – число Авогадро;

z_1 и z_2 – заряды катиона и аниона соответственно;

\bar{e} – заряд электрона;

ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

r_0 – межъядерное расстояние;

n – величина, зависящая от электронной конфигурации атома.

Второй метод расчета $E_{кр.}$ основан на законе Гесса (по циклу Борна – Габера). Рассмотрим данный способ на примере процесса образования хлорида натрия (рис. 24).

Если расчеты энергии кристаллической решетки, проведенные по уравнению Борна – Ланде и циклу Борна – Габера, близки, то рассматриваемое соединение можно считать ионным, если нет, то степень ионности связи недостаточно велика. Важным моментом для определения степени ионности связи является и крите-

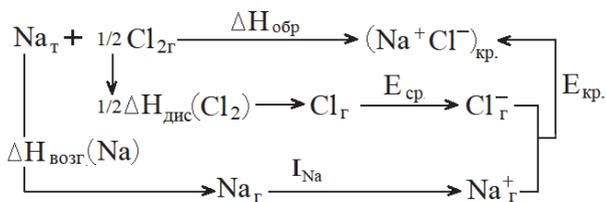


Рис. 24. Схема расчета энергии кристаллической решетки ($E_{кр}$) по циклу Борна - Габеры

рий, показывающий различие расчетных величин с экспериментально найденными (табл. 12).

Таблица 12

Значения энергии кристаллической решетки ($E_{кр}$), рассчитанные по уравнению Борна - Ланде, циклу Борна - Габеры и экспериментально определенные [4]

Состав вещества	$E_{кр}$ в ккал/моль, полученные		
	по уравнению Борна - Ланде	по циклу Борна - Габеры	экспериментально
NaCl	179,2	184,7	181,3
NaBr	170,5	175,5	176
KBr	156,6	160,7	160
RbBr	151,3	157,1	151
NaI	159,6	164,8	166
KI	147,8	151,5	153
RbI	143,0	147,9	146
CsI	134,9	143,7	141,5
MgO	889,4	820,7	830,6

Если величины энергий кристаллической решетки, рассчитанные по уравнению Борна - Ланде, циклу Борна - Габеры, согласуются с экспериментально найденными с точностью до 5-7 %, то можно говорить о том, что концепция ионной связи подходит для описания данных соединений.

При этом теория ионной связи не лишена недостатков. Например, она пригодна только для соединений, которые образованы элементами, резко различающимися по своей электроотрицательности, поэтому она не рассматривает образование молекул простых веществ и молекул, образованных атомами, мало различающимися по своей электроотрицательности.

Необходимо отметить, что постулируемые теорией ионной связи заряды ионов отличаются от экспериментально найденных: даже в кристалле фторида цезия реальные заряды ионов в кристаллической решетке меньше единицы. Кроме того, теория ионной связи не описывает системы (кристаллы, молекулы полимеров), в состав которых входят трехзарядные катионы, и дает низкое согласование рассчитанных и экспериментальных данных для систем с двухзарядными катионами. В первом приближении это можно объяснить тем, что при переходе от первого потенциала ионизации ко второму, а тем более к третьему затраты энергии на ионизацию резко возрастают и не могут быть скомпенсированы за счет экзотермических составляющих процесса образования ионной связи. Для устранения указанных недостатков теория ионной связи была дополнена теорией поляризации.

Развивающее задание: определите совокупность требований к атомным параметрам партнеров, при которых можно рассматривать системы, формирующиеся в процессе их взаимодействия, как ионные. Объясните, чем различаются следующие понятия: степень окисления, координационное число и валентность частицы (атома, иона), входящего в состав соединения.

4.4. Теория поляризации

Теория ионной связи, базирующаяся на представлениях об ионах как о сферических жестких объектах, только в отдельных случаях (вспомните, каких) позволяет рассчитывать значения энергий кристаллических решеток кристаллических веществ, хорошо согла-

сующиеся с экспериментальными данными. Это связано с тем, что под действием электромагнитного поля орбитали ионов деформируются (вытягиваются), что нарушает представления о сферичности электрического поля ионов. Для оценки возможного влияния на степень деформации электронных орбиталей и сферичности электрического поля ионов за счет ионов-партнеров определим напряженность электрического поля иона водорода в области, находящейся на расстоянии 1 нм от протона: $E = k \cdot \bar{e} / r^2 = 14,4 \cdot 10^8$ В/м, где, в системе СИ, $k \approx 9 \cdot 10^9$ Н · м²/Кл², \bar{e} – заряд электрона (протона), $r = 1 \cdot 10^{-9}$ м. Указанная величина дает представление о порядке величины полей взаимодействующих ионов и их взаимном влиянии на формы их электрических полей. Величина напряженности электрического поля иона в пределах межионного расстояния называется **поляризующим действием иона** (ПД), а результат ПД данного иона на форму электрического поля партнера называется **деформируемостью** (поляризуемостью) **иона-партнера** (ДИ) (рис. 25).

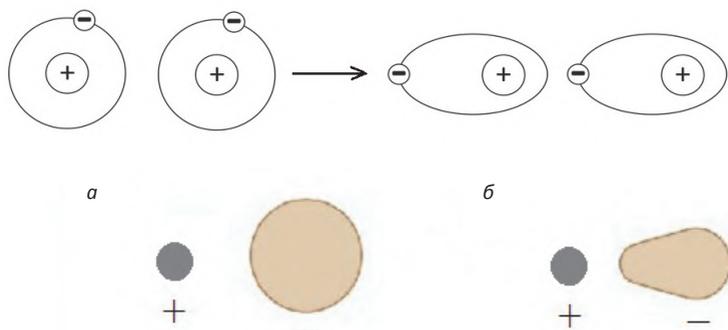


Рис. 25. Сверху: схема перераспределения электронной плотности ионов при взаимной деформации электронных орбиталей внешнего валентного уровня оболочек ионов при сближении; а и б – изменение формы электрического поля аниона за счет поля катиона с низким значением ДИ

Наиболее значительна при сближении ионов деформация орбиталей внешнего электронного уровня ионов, поэтому при оценке ПД ионов друг на друга деформируемостью внутренних энергетических уровней можно пренебречь.

Мерой деформируемости электрического поля иона служит величина наведенного диполя, возникающего под действием внешнего поля, которая определяется значениями ДИ и числом деформирующихся орбиталей.

В свою очередь, значение ДИ зависит от следующих факторов:

1. Структура внешнего электронного уровня иона (при фиксированных зарядах ионов и их ионных радиусах).

Минимальная деформируемость у ионов с электронной оболочкой типа ns^2 и ns^2np^6 (т. е. 2- или 8-электронной).

Средние значения ДИ для катионов с электронными конфигурациями $ns^2np^6n^k$ (где k может изменяться от 1 до 9) – электронная оболочка типа $(8 + k)$.

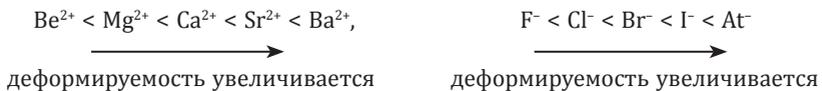
Максимальная деформируемость у ионов с электронной конфигурацией $ns^2np^6nd^{10} - (18\bar{e})$ и $ns^2np^6nd^{10}(n + 1)s^2 - (18 + 2)\bar{e}$ оболочка.

2. Влияние заряда иона на его деформируемость (при фиксированном виде иона).

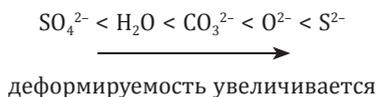
Деформируемость ионов резко уменьшается у изоэлектронных ионов при увеличении значения положительного заряда иона. Так, в ряду ионов с конфигурацией $2s^22p^6$ деформируемость уменьшается: $O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+} > P^{5+} > S^{6+}$.

3. Влияние объема (радиуса) иона на его деформируемость (при фиксированном заряде и электронной конфигурации ионов).

Деформируемость увеличивается с ростом значения главного квантового числа орбиталей, которые образуют внешний электронный уровень иона. Например, для ионов элементов одной подгруппы:



Величину деформируемости сложных анионов в среднем можно рассматривать как небольшую. Это связано с тем, что в данных частицах формируется большое число химических связей, а следовательно, орбитали атомов, принимающие участие в их образовании, меньше деформируются за счет снижения их энергии.



С учетом всех трех факторов можно сделать вывод, что высокие значения ДИ будут характерны для анионов S^{2-} и Se^{2-} (высокое значение отрицательного заряда), Br^- и I^- (за счет большого значения n внешних орбиталей) и т. д.

Развивающее задание: объясните, как и почему изменяется ДИ в ряду $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Se}^{2-} \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$.

Как отмечалось выше, значение ПД пропорционально плотности электрического заряда, формирующегося вокруг данного иона, т. е. ПД будет увеличиваться с ростом заряда иона и уменьшения его радиуса, т. е. ПД пропорционально q/r^3 . Из этого можно сделать вывод, что основными факторами, определяющими значения данной величины, будут радиус иона и его заряд, а также конфигурация электрического поля иона.

1. Влияние объема (радиуса) иона на его ПД.

Так как уменьшение объема иона увеличивает плотность его заряда (на фиксированном расстоянии от объекта воздействия), ПД ионов увеличивается по мере уменьшения их радиусов (если строение электронной конфигурации ионов и их заряд фиксированы). В связи с тем что для изоэлектронных частиц их объем быстро уменьшается по мере увеличения положительного заряда иона, ПД катионов значительно больше ПД анионов при фиксированном строении внешнего электронного уровня частиц.

Развивающее задание: объясните, как и почему изменяется значение ПД для изоэлектронных частиц $\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Ne} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+} > \text{P}^{5+} > \text{S}^{6+}$.

2. Влияние заряда иона на его ПД.

ПД ионов возрастает с увеличением зарядов их ядер при одинаковой электронной структуре внешнего уровня и близких радиусах. Так, в ряду ионов: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+} > \text{P}^{5+} > \text{S}^{6+}$ поляризующее действие по фактору «заряд иона» будет увеличиваться.

Данное утверждение справедливо для ионов с низким значением ДИ, так как увеличение значения ДИ может приводить к существенному росту величин наведенных диполей, которые, как будет показано ниже, также влияют на ПД.

3. Влияние электронной конфигурации иона на его ПД.

Фактор симметрии (конфигурации) электрического поля иона учитывается, исходя из строения внешней электронной оболочки ионов. Минимальное значение ПД (при прочих равных условиях – заряд иона, его объем) у ионов с $8\bar{e}$ оболочкой (ns^2np^6), выше – у ионов с конфигурацией $(8 + k)$ ($ns^2np^6n^k$, где k может изменяться от 1 до 9). Максимальные значения ПД характерны для $18\bar{e}$ (типа $ns^2np^6nd^{10}$) и $(18+2)\bar{e}$ ($ns^2np^6nd^{10}(n + 1)s^2$) электронных оболочек, в связи с их высокой деформируемостью, а также для ионов с электронной конфигурацией $1s^2 (2\bar{e})$, что, по-видимому, связано с отсутствием у ионов Li^+ , Be^{2+} и др. предвнешних подуровней, способных экранировать заряд ядра иона.

Анализ представленных выше основных положений теории поляризации позволяет сделать следующие **выводы**:

1. Максимальные значения ПД – у высокозарядных катионов с минимальным значением n -орбиталей внешнего электронного уровня.
2. Деформируемость катионов увеличивается по мере снижения их заряда и роста радиуса, а также по мере увеличения числа электронов на орбиталях их внешнего электронного уровня.
3. ПД анионов (с одинаковым типом электронной конфигурации) растет по мере увеличения их отрицательного заряда и уменьшения радиуса частиц, тогда как рост их заряда и радиуса являются факторами, способствующими увеличению их деформируемости.

Очевидно, что значения ПД и ДИ взаимодействующих ионов будут предопределять распределение между ними электронной плотности химической связи, что в пределе, при высокой деформируемости катиона и аниона и одновременно высоком поляризующем действии этих частиц, будет способствовать образованию малополярных связей в системах и появлению их направленности в пространстве.

В рамках теории поляризации ПД и деформируемость сложных ионов рассматриваются для частицы в целом. Так как объем, например, анионов кислородных кислот в среднем на порядок превосходит объем простых анионов, а объем катионов – на два порядка, то их поляризующее действие (по сравнению с ПД катионов) крайне низкое.

Исходя из представленных характеристик значений ПД и ДИ рассмотренных выше частиц, можно установить, что в большинстве случаев для оценки предварительного взаимного эффекта ПД и ДИ взаимодействующих частиц достаточно оценить поляризующее действие катиона на анион.

Необходимо отметить, что теория поляризации не имеет обширной расчетной базы, поэтому определение значений тех или иных параметров или характеристик веществ и процессов в ее рамках производится преимущественно на качественном уровне. Однако, несмотря на указанный недостаток, эта теория позволяет отвечать на многочисленные вопросы. Ряд задач, рассмотрение которых уместно в рамках данной теории, представлены ниже.

Пример 1. Предскажите, как будут изменяться температуры плавления хлоридов в ряду: $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$. Напомним, что переход из кристаллического состояния в жидкое связан с образованием кластеров (в данном случае ионных), представляющих собой агрегаты, в которых частично сохраняется упорядоченная ионная структура, но с меньшим КЧ первой координационной сферы. При этом чем выше поляризующее действие катиона, тем выше вероятность перехода от многочисленных взаимодействий к парным. В данном примере речь идет о формах, содержащих один и тот же хлорид-ион, у которых изменяется партнер. Следовательно, возможные изменения в системах будут связаны с изменением ПД катионов на один и тот же анион.

1. Ион Li^+ имеет 2-электронную внешнюю оболочку и минимальный (из всех катионов типа Me^+) радиус, что свидетельствует о максимальном значении его ПД для ионов рассматриваемого ряда. Это означает, что, несмотря на минимальный радиус и, следовательно, минимальную длину связи, температура плавления LiCl будет ниже, чем температура плавления NaCl , так как ион Na^+

значительно уступает по ПД иону Li^+ (при переходе от Li^+ к Na^+ радиус иона увеличивается почти в два раза, и Na^+ имеет 8-электронную оболочку).

2. При переходе по ряду $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$ 8-электронная оболочка у ионов сохраняется, а их радиус увеличивается, что способствует снижению значений ПД этих ионов и одновременному росту длин связей в кристаллах этих хлоридов. Таким образом, в этом ряду остается только один фактор, способствующий снижению как энергии единичной связи, так и энергии кристаллической решетки в целом, что и приводит к снижению $T_{\text{пл}}(\text{MeCl})$ в $\text{NaCl} \rightarrow \text{CsCl}$, хотя $T_{\text{пл}} \text{LiCl}$ остается минимальной (табл. 13).

Таблица 13

**Температуры плавления хлоридов элементов
главной подгруппы I группы**

Название	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	605	801	776	718	646

Пример 2. Предскажите, как будут изменяться температуры плавления в ряду: $\text{NaF} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{NaI}$.

В данном случае речь идет об одинаковом среднем поляризующем действии Na^+ на различные однозарядные анионы. В рассматриваемом ряду радиус галогенида увеличивается, что приводит к увеличению длин химических связей и снижению их энергий. При этом рост деформируемости анионов от F^- в I^- оказывается недостаточным для компенсации роста длины химической связи, и температуры плавления солей в ряду $\text{NaF} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{NaI}$ уменьшаются (табл. 14).

Таблица 14

Температуры плавления галогенидов натрия

Название	NaF	NaCl	NaBr	NaI
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	993	801	747	660

Теория ПД удовлетворительно интерпретирует процессы разложения сложных веществ. Для бинарных соединений рост поля-

ризирующего действия катиона (в случае односторонних форм) снижает температура их разложения (рост односторонней деформации электронной плотности, формирующей химическую связь). Сравним термическую стабильность галогенидов (при фиксированном составе галогенид-ионов) $Y^{3+}(r = 1,06\text{Å})$ и $Tl^{3+}(r = 1,05\text{Å})$, а также $Zr^{4+}(r = 0,87\text{Å})$ и $Pb^{2+}(r = 0,84\text{Å})$. Катионы, указанные в парах первыми, имеют 8-электронную оболочку, а вторые – 18-электронную. Поэтому, несмотря на меньший заряд вторых катионов, значение их ПД выше, а термическая стабильность ниже. Рассмотрим ситуацию со стороны анионов: рост деформируемости аниона также увеличивает одностороннюю деформацию электронной плотности химической связи, поэтому термическая стабильность галогенидов любого из вышеуказанных катионов по ряду F – I всегда уменьшается. В случае же низкой деформируемости аниона (гидриды, нитриды и т. д.) ПД катиона не играет решающей роли, а на первое место выходит фактор снижения энергии химической связи по мере увеличения радиуса катиона (рост длины химической связи). Например, LiH и Li_3N среди гидридов и нитридов элементов главной подгруппы первой группы наиболее стабильны, несмотря на то что ПД Li^+ выше, чем ПД других катионов металлов этой подгруппы.

Основная идея при описании процессов термического разложения более сложных веществ, содержащих в своем составе два катиона, заключается в том, что между ними возникает конкуренция за электронную плотность анионов. Это явление носит название **контрполяризующего действия**. При этом чем меньше воздействие катиона на анион, например, в составе солей кислотных кислот, тем выше термическая стабильность этих солей. В кристаллах этих веществ катион, входящий в состав аниона, например S^{4+} , конкурирует с периферийными катионами, которые непосредственно контактируют с ионами кислорода. С ростом температуры кинетическая энергия всех частиц в системе увеличивается, т. е. энергия связи центрального катиона с ионами кислорода уменьшается, что приводит к разложению вещества, при котором один из ионов кислорода отщепляется от аниона:



При этом рост поляризующего действия периферийного катиона будет способствовать росту деформации аниона, а следовательно, анион будет разрушаться при более низкой температуре (табл. 15).

Таблица 15

**Температуры разложения карбонатов типа MeCO_3
(давление CO_2 над твердой фазой = 1 атм)**

Катион	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
$r(\text{Me}^{2+}), \text{Å}$	0,76	1,06	1,27	1,43	0,75	1,03	1,32
Электронная оболочка	$8\bar{e}$	$8\bar{e}$	$8\bar{e}$	$8\bar{e}$	$(8+6)\bar{e}$	$18\bar{e}$	$(18+2)\bar{e}$
$T, ^\circ\text{C}$	600	900	1290	1360	280	360	300

Развивающее задание: на основе данных табл. 15 объясните:

- причину роста температуры разложения в ряду карбонатов типа MeCO_3 при переходе от Mg^{2+} к Ba^{2+} ;
- причину снижения температуры разложения при переходе от MgCO_3 к FeCO_3 ;
- причину снижения температуры разложения при переходе от CdCO_3 к PbCO_3 .

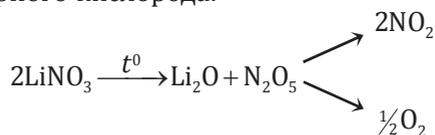
В начале этого параграфа мы показали, что напряженность электрического поля иона H^+ , даже на расстоянии от его ядра порядка 1 нм, имеет высокое значение. С учетом малого ионного радиуса H^+ длина его связи, например, с кислородом значительно меньше, чем длина связи иона кислорода с другими катионами. Все это в совокупности свидетельствует о том, что, несмотря на минимальное значение положительного заряда, ион H^+ обладает очень высоким поляризующим действием. Отсюда следует, что термическая стабильность кислородных кислот в подавляющем большинстве случаев ниже, чем их солей.

Развивающее задание: сравните (с использованием справочников) температуры термического разложения кислородных кислот и их солей и сделайте вывод, как ПД центрального катиона в анионе изменяет термическую стабильность этих форм.

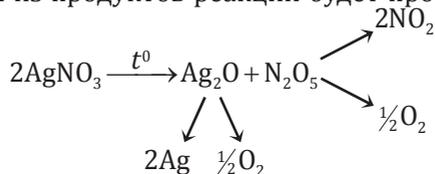
Необходимо подчеркнуть, что разложение солей может протекать и по другим схемам, например сопровождаться отщеплением от аниона атома кислорода: $2\text{KNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$.

Роль катиона калия в этом процессе позитивная: этот ион имеет низкое поляризующее действие, что способствует термической стабилизации рассматриваемой соли. В этом случае высокое поляризующее действие иона N^{5+} приводит к односторонней деформации орбиталей ионов кислорода, что сближает их пространственно с ионом N^{5+} (уменьшение длины связи ионов кислорода с центральным катионом). Это сближение уменьшает расстояние между тремя ионами кислорода в анионе, что приводит к росту сил отталкивания в системе. В результате этого происходит отщепление одного из ионов кислорода и образование иона NO_2^- .

Однако замена иона калия на ион лития, обладающего более высоким значением ПД, вновь возвращает систему к механизму распада, связанному с контрполяризующим действием, но с сохранением и механизма разложения, сопровождающегося образованием молекулярного кислорода:



Относительно термической стабильности нитратов и типов их разложения можно сделать вывод, что по первой из представленных схем будут разлагаться нитраты, в состав которых входят катионы, обладающие низким поляризующим действием (ионы элементов главной подгруппы первой и второй главных подгрупп, за исключением Li^+). Нитраты же большинства р- и d-элементов будут разлагаться (аналогично нитрату лития) с образованием оксида периферийного элемента. Если же этот оксид, в свою очередь, термически нестабилен (при температуре разложения нитрата), то одним из продуктов реакции будет простое вещество:



Развивающее задание: сравните термическую стабильность азотной кислоты с термической стабильностью ее солей и объясните полученный результат.

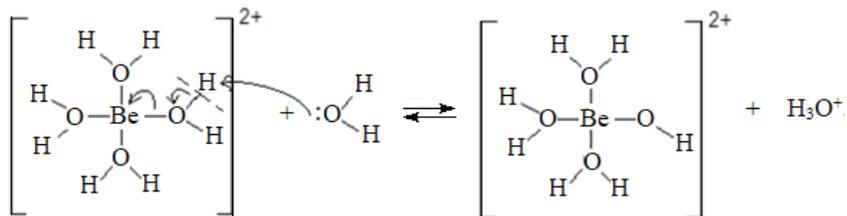
Теория поляризации достаточно успешно объясняет и предсказывает изменение свойств анионов кислородных кислот, участвующих в окислительно-восстановительных процессах. Согласно ей, рост деформации электронной плотности этих анионов (уменьшение стабильности) должен приводить к увеличению значений Red/Ox-потенциалов систем с их участием. Как уже отмечалось, ионы H^+ по поляризующему действию превосходят ПД большинства катионов с зарядами $(+1)$ – $(+3)$, и поэтому кислородные кислоты являются более сильными окислителями по сравнению с их солями. При введении же в раствор этих солей ионов H_3O^+ (подкисление растворов) наблюдается рост окислительных свойств системы. Этим же объясняется, например, более высокое значение Red/Ox-потенциала ионов NO_3^- в растворе $Mg(NO_3)_2$ по сравнению с Red/Ox-потенциалом этих ионов в растворе $LiNO_3$. На первый взгляд, это удивительно, так как ПД Mg^{2+} и Li^+ близки (почему?). А объясняется это тем, что ионы Mg^{2+} , хотя и в небольшой степени, подвергаются гидролизу, что увеличивает $[H^+]$ в системе.

На основе теории поляризации можно успешно предсказывать, какие типы аквакомплексов могут участвовать в процессах гидролиза. Очевидно, что чем выше ПД катиона или аниона, тем большее значение будет иметь константа равновесия данного процесса (константа гидролиза). Рассмотрим на примерах гидролиз по катиону и по аниону.

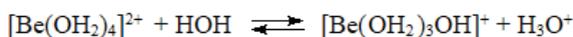
Пример 3. Предскажите, будет ли гидролизироваться аквакомплекс $Be(II)$ в водном растворе.

В водном растворе присутствует аквакомплекс бериллия $(2+)$, причем ион Be^{2+} обладает высоким ПД за счет $2\bar{e}$ конфигурации и малого ионного радиуса. Его поляризующее действие приводит к смещению электронной плотности от атомов кислорода (молекул H_2O) к иону Be^{2+} , за счет этого длина связей $Be-O$ и их полярность уменьшаются, а энергия увеличивается. Полярность же связи $O-H$ увеличивается, за счет этого увеличивается энергия водородной

связи между атомом Н и атомом О периферийной молекулы H_2O , что приводит к образованию иона H_3O^+ :



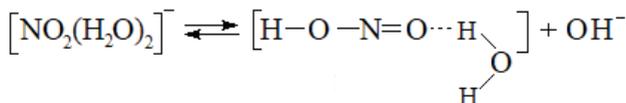
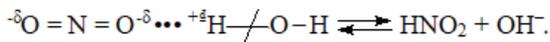
или



Если рассматривать гидролиз по катиону в общем виде, то можно прийти к следующему *выводу*: при увеличении ПД катиона степень гидролиза соли по катиону будет увеличиваться за счет разрушения О–Н связей молекул воды внутренней сферы.

Пример 4. Сравните гидролизуемость в водном растворе нитрита и нитрата натрия.

В нитрит- и нитрат-анионах центральной частицей является N^{n+} . Существенное влияние на ПД аниона в данном случае оказывает заряд центрального иона азота: ПД (N^{5+} в NO_3^-) > ПД (N^{3+} в NO_2^-). При невысоком ПД центрального иона электронная плотность атомов кислорода в меньшей степени смещена в сторону центрального катиона. На ионах кислорода при этом формируется достаточный отрицательный заряд, обеспечивающий как ориентацию на них периферийной молекулы H_2O , так и образование с атомами водорода этих молекул прочных водородных связей, что приводит к разрыву связи в присоединяющейся молекуле H_2O с образованием OH^- -группы:

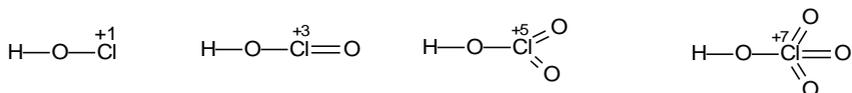


Вывод: при увеличении ПД центрального иона в кислородсодержащем анионе степень гидролиза по аниону будет уменьшаться.

Развивающее задание: сравните степень гидролиза в водном растворе сульфита и сульфата натрия.

На основе теории поляризации можно рассматривать и изменение степени диссоциации гидроксидов по кислотному или основному типу.

Пример 5. Сравните степень диссоциации кислородных кислот хлора в водном растворе:



В указанном ряду слева направо увеличивается заряд ионов хлора на фоне уменьшения значений их ионных радиусов, что приводит к резкому увеличению ПД центральной частицы (вплоть до Cl^{5+}) и увеличению полярности связи в группе Н–О, что способствует росту энергии водородной связи иона Н этой группы с периферийной молекулой H_2O , разрыву связи в группе Н–О и образованию иона H_3O^+ , т. е. к диссоциации R–O–H во все возрастающей степени, а следовательно, и к увеличению значений констант диссоциации $K_{\text{дис}}$ (табл. 16).

Следует подчеркнуть, что хотя при переходе $\text{Cl}^{5+} \rightarrow \text{Cl}^{7+}$ наблюдается рост заряда иона и уменьшение его радиуса, однако изменение ПД в данном случае меньше, чем при предыдущих переходах, так как Cl^{7+} имеет $8\bar{e}$ оболочку, а Cl^{5+} – $(8+2)\bar{e}$ оболочку, т. е. по этому параметру ион Cl^{7+} уступает иону Cl^{5+} .

Таблица 16

Типы кислородных кислот хлора

Название	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
Тип кислоты/ $K_{\text{дис}}$	Слабая, $5 \cdot 10^{-8}$	Слабая, $2 \cdot 10^{-2}$	Сильные кислоты	

Рассмотрев множество аналогичных примеров, можно сделать следующий *вывод*: чем меньше ПД центрального иона и больше

ОН-групп, на которые распространяется это ПД, тем ниже значения констант диссоциации по кислотному типу и выше значения констант его диссоциации по основному типу.

Пример 6. Сравните степень диссоциации гидроксидов хрома в водном растворе в ряду « $\text{Cr}^{+2}(\text{OH})_2$ », « $\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_3$ », $\text{O}_2\text{Cr}^{+6}(\text{OH})_2$.

В указанном ряду слева направо увеличивается заряд ионов хрома и уменьшается их радиус, что приводит к росту ПД Cr^{n+} и увеличению значений $K_{\text{дис.}}$ по кислотному типу. Суммируя все вышесказанное, получим изменение кислотно-основных свойств от преимущественно основных для « $\text{Cr}(\text{OH})_2$ » через амфотерные для « $\text{Cr}(\text{OH})_3$ » до кислотных для $\text{O}_2\text{Cr}^{+6}(\text{OH})_2$ (хромовая кислота) H_2CrO_4 .

Развивающее задание: укажите все факторы, приводящие к изменению ПД центральных частиц в ряду « $\text{Cr}^{+2}(\text{OH})_2$ », « $\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_3$ », $\text{O}_2\text{Cr}^{+6}(\text{OH})_2$.

Выводы:

1. Для соединений типа R–O–H, в которых центральный ион имеет среднее значение ПД, значения констант диссоциации по кислотному и основному типу близки, т. е. такие вещества являются амфотерными.
2. Если ПД центрального иона в соединениях типа R–O–H низкое, то такие вещества диссоциируют преимущественно по основному типу.
3. Если ПД центрального иона в соединениях типа R–O–H высокое, то такие вещества диссоциируют преимущественно по кислотному типу.

Во втором и третьем периодах слева направо происходит уменьшение радиусов ионов, имеющих одинаковое строение внешних электронных оболочек. Так, например, изоэлектронные ионы второго периода Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} имеют двухэлектронную оболочку ($1s^2$). С точки зрения теории поляризации это свидетельствует о высоком значении их ПД по данному параметру. В указанном ряду величина ПД для этих ионов быстро возрастает не только за счет уменьшения их радиуса, но и за счет роста зарядов ионов. Это означает, что свойства гидроксидов в данном ряду будут изменяться от основных (LiOH) через амфотерные

(BeO · xH₂O) к условно кислотным (H₃BO₃) и кислотным («H₂CO₃» и HNO₃).

Развивающее задание: у какой из кислот – «H₂CO₃» или HNO₃ – выше константа диссоциации по кислотному типу? Почему?

В табл. 17 представлены константы диссоциации гидроксидов третьего периода, которые имеют в своем составе изоэлектронные ионы Na⁺–Mg²⁺–Al³⁺–Si⁴⁺–P⁵⁺–S⁶⁺–Cl⁷⁺.

Таблица 17

Первые константы диссоциации гидроксидов третьего периода по кислотному (K_к) и основному (K_{ос}) типу

Состав	NaOH	MgO · xH ₂ O	Al ₂ O ₃ · yH ₂ O	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
K _к	1 · 10 ⁻¹⁴	1 · 10 ⁻¹²	4,3 · 10 ⁻¹¹	1,3 · 10 ⁻¹⁰	7,6 · 10 ⁻³	1,5	94
K _{ос}	1 · 10 ⁶	3,2 · 10 ⁻³	2,4 · 10 ⁻⁶	1,8 · 10 ⁻¹³	2,6 · 10 ⁻¹⁵	1,7 · 10 ⁻¹⁸	1 · 10 ⁻²⁴

Развивающее задание: укажите строение внешних подуровней ионов Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, P⁵⁺, S⁶⁺, Cl⁷⁺. О чем свидетельствует это строение с точки зрения теории поляризации?

Прокомментируйте изменение значений констант диссоциации гидроксидов по кислотному и основному типу в третьем периоде слева направо, сравните (качественно) значения этих констант с константами диссоциации гидроксидов элементов той же подгруппы, поясните ваши выводы.

В главных подгруппах сверху вниз наблюдается общая тенденция к увеличению радиусов ионов этих элементов (при одинаковой степени окисления центрального иона), что при схожем строении внешней электронной оболочки данных ионов приводит к снижению величины их поляризующего действия. Это способствует росту значений констант диссоциации по основному типу (табл. 18).

При прогнозе изменения значений констант диссоциации всегда нужно учитывать возможность изменения электронной

Таблица 18

**Значения вторых констант диссоциации гидроксидов элементов
главной подгруппы II группы по основному типу**

Состав	BeO · xH ₂ O	MgO · yH ₂ O	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
K ₂	5,3 · 10 ⁻¹¹	3,2 · 10 ⁻³	4,4 · 10 ⁻²	9,0 · 10 ⁻²	7,5 · 10 ⁻¹

конфигурации иона (табл. 19). Особенно хорошо это видно при переходе от кислот третьего периода с 8ē конфигурацией центрального иона к кислотам четвертого периода с 18ē конфигурацией центрального иона (табл. 19).

Таблица 19

**Электронная конфигурация центрального иона-гетероатома,
константы диссоциации по кислотному типу
по первой (K₁) и второй (K₂) ступеням**

	Кислоты третьего периода		
Кислота	H ₂ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄
Электронная конфигурация иона	8ē	8ē	8ē
Константы диссоциации	K ₁ =1,3 · 10 ⁻¹⁰ K ₂ =1,6 · 10 ⁻¹²	K ₁ =7,1 · 10 ⁻³ K ₂ =6,2 · 10 ⁻⁸	- K ₂ =1,2 · 10 ⁻²
	Кислоты четвертого периода		
Кислота	H ₂ GeO ₄	H ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄
Электронная конфигурация иона	18ē	18ē	18ē
Константы диссоциации	K ₁ =1,7 · 10 ⁻⁹ K ₂ = 2,0 · 10 ⁻¹³	K ₁ =6,0 · 10 ⁻³ K ₂ =1,7 · 10 ⁻⁷	- K ₂ =9 · 10 ⁻³

Из данных табл. 19 видно, что одинаковые по форме гидроксиды двух элементов одной и той же подгруппы имеют практически одинаковые значения K_d их гидроксидов (по кислотному типу). В то же время радиус иона от Si⁴⁺ к Ge⁴⁺, от P⁵⁺ к As⁵⁺, а также от S⁶⁺ к Se⁶⁺ увеличивается, что должно снижать значения ПД катионов

в этих парах. Вместе с тем при переходе от первого элемента указанных пар ко второму происходит изменение электронной конфигурации от $8\bar{e}$ к $18\bar{e}$, что компенсирует величину влияния роста радиусов катионов на величину их ПД фактором, увеличивающим их поляризующее действие.

Таким образом, с точки зрения теории поляризации все соединения типа R–O–H можно условно разделить на три типа по значению ПД центрального катиона:

- при высоком значении его ПД гидроксиды кислотные;
- при среднем – амфотерные;
- при низком – основные.

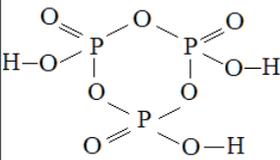
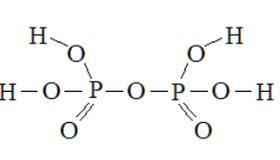
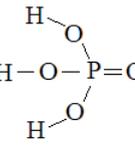
При этом необходимо помнить, что поляризующее действие пропорционально напряженности электрического поля, которое возникает в области, прилежащей к орбиталам внешнего уровня иона, в объеме которых находятся электроны. Напряженность этого поля может изменяться под воздействием электрических полей других ионов.

Так, важным фактором (при фиксированной степени окисления катиона рассматриваемого элемента), влияющим на константу диссоциации гидроксидов, является контрполяризующее действие ионов водорода. В качестве примера рассмотрим несколько видов фосфорных кислот: $(\text{HPO}_3)_3$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и H_3PO_4 , в молекулах которых степень окисления фосфора +5, т. е. его поляризующее действие в данных формах одинаково (табл. 20). Без учета контрполяризующего действия ионов водорода можно сделать неверный вывод о том, что значения K_d всех представленных форм фосфорных кислот близки. Однако если обратить внимание на строение молекул рассматриваемых гидроксидов, то можно увидеть, что число гидроксогрупп, приходящихся на один ион фосфора, увеличивается, т. е. возрастает влияние ионов H^+ на полярность связей Н–О и О–Р. Рост суммарного контрполяризующего действия уменьшает полярность связи Н–О, что понижает значение K_d , рассматриваемых гидроксидов (табл. 20).

Развивающее задание: поясните, как и почему будут изменяться константы гидролиза одинаково заряженных анионов фосфорных кислот (табл. 20).

Таблица 20

Константы диссоциации фосфорных кислот

Состав	$(\text{HPO}_3)_3$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	H_3PO_4
K_1	1,14	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
K_2	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
K_3	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
Строение			

Вывод: рост числа групп OH^- , непосредственно соединенных с одним и тем же центральным ионом, снижает значения констант диссоциации гидроксидов по кислотному типу.

Развивающее задание: сделайте прогноз, как изменятся значения первых констант диссоциации при переходе: а) от H_2SeO_4 к H_6TeO_6 ; б) от HBO_4 к $\text{H}_5\text{!O}_6$.

Поляризующее и контрполяризующее действие влияет не только на степень и преимущественный характер диссоциации соединений гидроксидов различных элементов, но и на состав этих соединений. Например, теоретически гидроксид углерода может иметь состав $\text{C}(\text{OH})_4$, а его строение, определяемое sp^3 -гибридизацией орбиталей центрального атома, должно представлять собой тетраэдр, в вершинах которого располагаются группы OH^- . С точки зрения теории поляризации для снижения энергии системы, значительная величина которой обусловлена контрполяризующим действием ионов водорода и углерода, необходимо снизить суммарное поляризующее действие периферийных ионов водорода, что достигается за счет отщепления молекулы H_2O (рис. 26).

Аналогичным образом, гидроксид фосфора (V) теоретически может иметь состав $\text{P}(\text{OH})_5$. Однако за счет высокого поляризующего действия ионов P^{5+} происходит значительная односторонняя де-

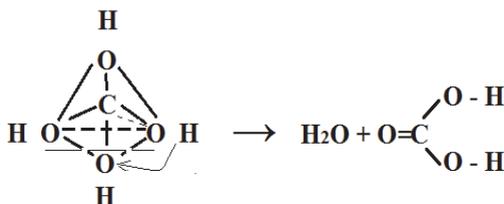
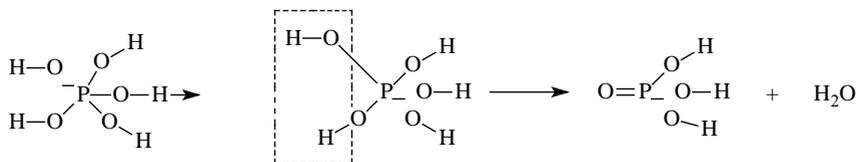


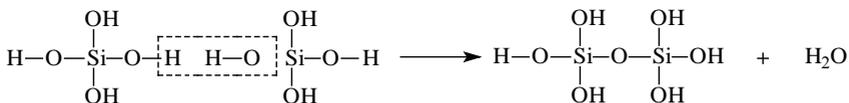
Рис. 26. Преобразование состава и строения $C(OH)_4$ за счет контрполяризующего действия ионов C^{4+} и H^+

формация электронной плотности кислорода групп OH^- , что должно способствовать уменьшению длин связей $P-O$. Но сближение групп OH^- с центральной частицей приводит к увеличению отталкивания между ними. Одновременно ионы H^+ пытаются деформировать электронную оболочку атома кислорода, смещая его электронную плотность в обратном направлении. Противодействие сил отталкивания и притяжения способствует тому, что часть связей $P-O$ действительно укорачивается, тогда как другие удлиняются:



Уменьшение длины и полярности связи между ионом фосфора и кислорода, как было показано выше, облегчает отрыв иона H^+ , тогда как с ростом длины связи $P-O$ возрастает вероятность диссоциации соединения по основному типу. В результате этого в системе протекает процесс внутримолекулярной нейтрализации, сопровождающийся образованием молекулы H_2O . В связи с уменьшением суммарной контрполяризации в системе ее стабильность увеличивается, деформация оставшихся трех групп OH уменьшается, что снижает вероятность дальнейшего протекания процесса, связанного с уменьшением основности кислоты.

Аналогичная межмолекулярная нейтрализация гидроксида состава H_4SiO_4 приводит к образованию поликремниевых гидроксидов:



Развивающее задание: предскажите, возможно ли в процессе нейтрализации раствора соли алюминия образование молекулярной формы состава $\text{Al}(\text{OH})_3$? Свой ответ обоснуйте.

При более высоком значении ПД центральной частицы становятся возможными не только первая, но и последующие стадии процесса внутримолекулярной нейтрализации.

Развивающее задание: объясните, как и почему (с точки зрения теории поляризации) изменяется основность стабильных форм гидроксидов P^{5+} , S^{6+} , Cl^{7+} , имеющих одинаковое строение внешних электронных оболочек (радиусы этих ионов по Полингу: $r(\text{P}^{5+}) = 0,34\text{\AA}$; $r(\text{S}^{6+}) = 0,29\text{\AA}$; $r(\text{Cl}^{7+}) = 0,26\text{\AA}$). Как связаны между собой радиус центрального катиона хлорной, бромной и йодной кислот и их основность?

Вывод: для кислот рост значений ПД центрального катиона способствует снижению их основности, а при среднем значении ПД центрального катиона наблюдается межмолекулярная нейтрализация гидроксида с образованием полимерных форм.

При дальнейшем уменьшении заряда центрального катиона (при сохранении его электронной конфигурации, например, Al^{3+} в сравнении с Si^{4+}) K_d по кислотному и основному типу остаются достаточно близкими (см. табл. 18), что приводит к формированию гелеобразной полимерной фазы, состав которой условно записывается как $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Такая же ситуация сохраняется и для гидроксида магния, но в этом случае меняется соотношение значений констант диссоциации ($K_{d, \text{осн}} \gg K_{d, \text{к}}$) (см. табл. 18), что снижает, по сравнению с гидроксидом $\text{Al}(\text{III})$, степень поликонденсации $\text{MgO} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Это, в частности, способствует тому, что растворимость $\text{MgO} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, осажденного из раствора, в среднем в 1000 раз выше, чем у гидроксида $\text{Al}(\text{III})$, полученного нейтрализацией растворов

солей алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Дальнейшее снижение ПД центрального катиона подавляет процесс поликонденсации (*почему?*).

Из представленного выше анализа влияния поляризующего и контрполяризующего действия катионов на свойства и состав гидроксидов можно сделать **ряд общих выводов:**

1. Условием формирования одноядерных форм гидроксидов кислотного типа является достаточно высокое значение ПД их центрального катиона, входящего в состав сложного аниона. Растворимость этих форм в воде высокая, так же как и константы их диссоциации по кислотному типу.
2. Полимерные формы гидроксидов (плохо растворимые в воде) формируются при условии среднего значения ПД центрального катиона. Они характеризуются низкими значениями K_d как по основному, так и по кислотному типу.
3. При низком значении ПД катиона, входящего в состав формы R-O-H, формируются твердые кристаллические вещества с преимущественно ионным характером связи. Их растворимость в воде тем выше, чем меньше ПД центрального катиона, а первые константы диссоциации их растворенных частей (по основному типу) показывают, что степень диссоциации этих форм близка к 100 %.

Из негативных особенностей теории поляризации можно отметить отсутствие для нее надежной расчетной базы, которая бы позволила получать не только качественные, но и количественные данные. Например, с ее помощью можно показать, что $BeO \cdot xH_2O$ будет амфотерным и его K_d по основному и кислотному типу имеют низкие значения, но она не позволяет рассчитать абсолютные величины этих констант.

В то же время практическая ценность любой теории определяется процентом согласования ее выводов с экспериментальными данными. Выше было показано, что теория поляризации дает правильный прогноз химических и физико-химических свойств разнообразных веществ, предсказывает их строение и состав. Теория успешно интерпретирует изменение свойств соединений с одинаковой электронной структурой (по периодам и подгруппам), но сталкивается с трудностями при сравнении строения и свойств

соединений, в состав которых входят ионы различных подгрупп с одинаковым строением электронных оболочек. Например, ионы Cr^{6+} и S^{6+} имеют $8\bar{e}$ оболочку, $r(\text{Cr}^{6+}) = 0,52\text{Å}$, $r(\text{S}^{6+}) = 0,29\text{Å}$. Тогда, согласно теории, значение ПД S^{6+} выше значений ПД Cr^{6+} , что подтверждается величинами $K_{\text{дз}}$ для H_2SO_4 и H_2CrO_4 , которые равны соответственно $1,2 \cdot 10^{-2}$ и $3,2 \cdot 10^{-7}$, более низкой термической устойчивостью H_2CrO_4 по сравнению с H_2SO_4 и более высокой способностью к поликонденсации, что подтверждается экспериментально. Однако, как было показано выше, снижение величины ПД Cr^{6+} должно способствовать росту основности хромовой кислоты (по сравнению с серной), что не подтверждается на опыте. И все же, несмотря на указанные недостатки, рассмотренная теоретическая концепция дает возможность ориентироваться в разнообразном фактическом материале неорганической химии без использования сложных математических расчетов, что выгодно отличает ее от квантово-механических теорий химической связи.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Опишите изменения, происходящие с электронными оболочками ионов при сближении двух противоположно заряженных частиц.
2. Каков порядок напряженности электрического поля вблизи однозарядного иона?
3. Дайте определение понятию «деформируемость», сформулируйте условия определения ее относительного значения.
4. Как и почему изменяется деформируемость атомов от гелия до радона?
5. Какая величина называется поляризующим действием (ПД) иона, от каких факторов она зависит?
6. Как и почему изменяется ПД катионов элементов главной подгруппы II группы?
7. Расположите анионы типа ЭO_3^{2-} ($\text{Э} = \text{C}, \text{N}, \text{S}$) по мере роста их ПД и дайте объяснение предложенному варианту.

8. Что такое контрполяризующее действие?
9. Когда и почему происходит аномально высокая деформация электронных оболочек взаимодействующих ионов?
10. Как рост ПД катиона сказывается на его КЧ в кристаллической решетке?
11. Ионы Me^{2+} у железа и цинка имеют близкие значения ионных радиусов. Почему их оксиды типа MeO имеют различное строение? (Для каждого из оксидов укажите тип кристаллической решетки.)
12. Как и почему изменяются температуры плавления галогенидов элементов главных подгрупп I и II групп?
13. Как изменение ПД влияет на энергию кристаллической решетки?
14. Как по значению ПД катиона определить тип и степень диссоциации соединений типа $R-O-N$?
15. Как, используя представления о значении ПД катиона и аниона, предсказать возможность гидролиза данной частицы и оценить степень ее гидролиза?
16. Почему с ростом основности кислоты степень ее диссоциации снижается?
17. Как и почему изменяется стабильность форм при переходе от кислоты к ее соли?
18. Как и почему изменяются окислительные свойства перманганат-ионов при уменьшении рН раствора?
19. Укажите, на какие вопросы способна ответить теория поляризации и каковы ее недостатки.

5. СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ С НЕНАПРАВЛЕННЫМ ХАРАКТЕРОМ СВЯЗИ

5.1. Кристаллические фазы

Твердые вещества, имеющие регулярное строение, называются кристаллическими, и они по природе образующих их частиц подразделяются на атомные, молекулярные и ионные. Кроме этого, при классификации кристаллических веществ используется характерный для данной системы тип связи – ковалентные, ионные, ионно-ковалентные.

5.1.1. Способ описания строения кристаллических фаз

Базовым объектом теорий, описывающих состояние кристаллических фаз, является идеальный кристалл, который характеризуется повторяющимся расположением в пространстве образующих его частиц. Такой подход позволяет описывать строение всего кристалла, выделяя в нем небольшую повторяющуюся часть, которая называется элементарной ячейкой. Она представляет собой объемный параллелепипед, который характеризуется шестью параметрами (тремя линейными и тремя угловыми) (рис. 27, 28). Используя понятие «элементарная ячейка», можно описать любой кристалл в виде системы одинаковых параллелепипедов, которые без зазоров заполняют объем кристалла.

Элементарные ячейки бывают кубическими, тригональными, тетрагональными, гексагональными, ромбическими, моноклинными

ми и триклинными (рис. 27). Число геометрических форм, которые могут при периодическом повторении полностью заполнять пространство кристалла, всего 14 (решетки Бравэ), они различаются между собой значениями осей и углов, а также их соотношением.

При описании кристалла решетка Бравэ выбирается на основе трех правил: а) максимальная симметрия; б) максимальное число прямых или равных углов и равных ребер; в) минимальный объем. В свою очередь, решетки Бравэ подразделяются на четыре типа:

- а) примитивные – P;
- б) базоцентрированные – C;
- в) объемно-центрированные – I;
- г) гранецентрированные – F (рис. 27).

В примитивной ячейке узлы решетки располагаются только по ее вершинам. В сложных ячейках, кроме этого, имеются еще и узлы, располагающиеся в центре ячейки (тип I), по одному в центре каждой грани (тип F) и по одному – в центрах пары параллельных граней (тип C) (рис. 28).

5.1.2. Концепция плотнейшей упаковки

Условием устойчивости любой формы, в том числе и кристалла, является минимальное (при заданных параметрах состояния системы) значение ее изобарно-изотермического или изохорно-изотермического потенциалов. Одним из возможных способов достижения минимума энергии системой является максимальное сближение в пространстве ее структурных единиц, т. е. их плотнейшая упаковка (рис. 29). Хотя тенденция к достижению плотнейшей упаковки характерна для всех типов кристаллических структур, практически она может быть реализована только в кристаллах с ненаправленным характером химической связи между атомами или ионами, которые в таких фазах можно считать сферическими. Таким образом, модель плотнейшей упаковки предусматривает формирование структуры из частиц, имеющих сферическую симметрию и притягивающихся друг к другу вследствие образования между ними химической связи.

Сингония	Тип решетки			
	Примитивный	Базоцентрированный	Объемноцентрированный	Гранецентрированный
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$				
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тетрагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональная (ромбоэдрическая) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Рис. 27. Решетки Бравэ и типы сингоний

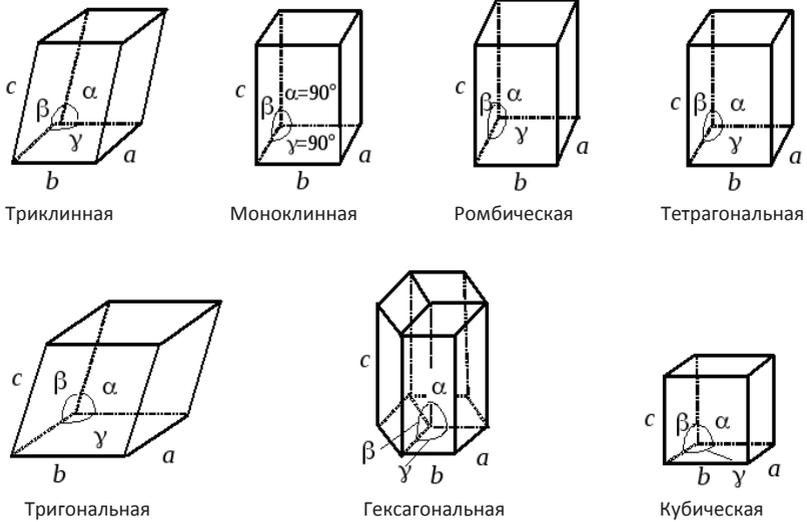


Рис. 28. Кристаллографические системы координат (сингонии)

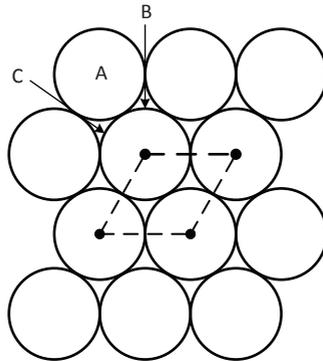


Рис. 29. Однослойная плотнейшая упаковка:
A – атомы, B и C – пустоты

На рис. 29 показан двухмерный плотноупакованный слой атомов, расположенных на одной плоскости. Каждый атом такого слоя соприкасается с шестью соседними атомами и окружен шестью лунками (пустотами), а каждая из лунок окружена тремя

атомами. Так как КЧ атомов в слое равно шести, а КЧ лунок – трем, можно сделать вывод, что число лунок в слое в два раза больше, чем число атомов. Для получения объемной плотноупакованной структуры (рис. 30) атомы второго слоя необходимо уложить в пустоты В или С (заполнить атомами все пустоты первого слоя невозможно с геометрической точки зрения – сравните число атомов и пустот первого слоя).

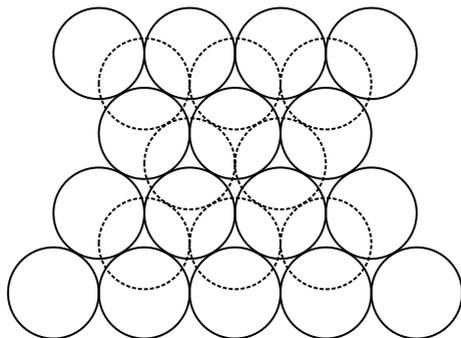


Рис. 30. Двухслойная плотнейшая упаковка

В двухслойной структуре имеются пустоты двух видов:

1. Тетраэдрические (атом второго слоя находится над лункой первого слоя или лунка второго слоя над атомом первого слоя). Центры атомов образуют правильный тетраэдр – Т-пустоты (рис. 31, а).

2. Октаэдрические О-пустоты (пустота второго слоя находится над пустотой первого слоя и окружена шестью атомами, центры которых образуют правильный октаэдр) (рис. 31, б).

Число О-пустот в двухслойной модели совпадает с числом атомов, образующих систему, а число Т-пустот в два раза больше числа таких атомов. Используя известные уравнения геометрии, можно показать, что условный радиус О-пустот равен $0,41 \cdot r$, а типа Т – $0,22 \cdot r$, где r , например, металлический радиус атомов, образующих рассматриваемую кристаллическую решетку.

| **Развивающее задание:** найдите на рис. 30 пустоты типа Т и О.

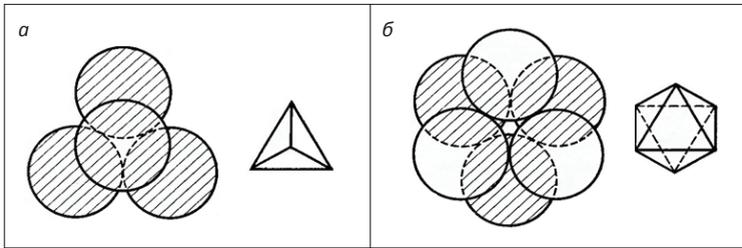


Рис. 31. Пустоты плотнейшей упаковки:
а – тетраэдрическая, *б* – октаэдрическая

Так как во втором слое имеются два типа пустот, атомы третьего слоя можно помещать либо в лунки Т, либо в лунки О (рис. 32).

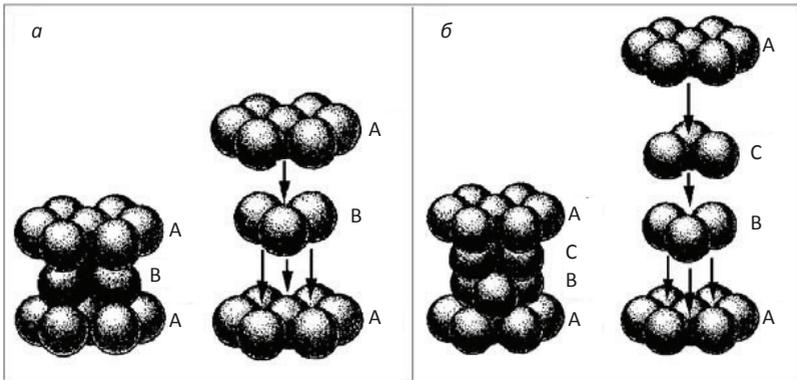


Рис. 32. Двухслойная (гексагональная) (*а*) и трехслойная (кубическая) (*б*) плотнейшие упаковки с разделением на слои

При помещении атомов третьего слоя в лунки Т их третий слой повторит укладку первого. Тогда упаковка атомов в кристалле будет повторяться через один слой: ...АВАВАВАВ... (рис. 32, *а*). Такой вариант упаковки называется гексагональным (обозначение: ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка). В ГПУ имеются сквозные каналы типа О, а КЧ частиц в ней равно 12. При помещении атомов третьего слоя в лунки О атомы этого слоя не будут находиться над атомами первого слоя, но четвертый слой атомов

можно расположить. Тогда упаковка будет повторяться через два слоя: ...АВСАВСАВС... (рис. 32, б). Трехслойная структура называется кубической плотнейшей упаковкой (обозначение: ГЦК – грацецентрированная кубическая структура). Различия между ГПУ и ГЦК заключаются в том, что в ГЦК пустоты типа Т размещены над пустотами О и структура не имеет сплошных каналов, а КЧ и для ГЦК, и для ГПУ равно 12.

Плотность упаковки атомов в любой структуре определяется с помощью коэффициента компактности:

$$K = \frac{\text{суммарный объем атомов}}{\text{суммарный объем атомов и пустот}}.$$

В ГПУ и ГЦК коэффициент компактности одинаков и составляет 74 %, т. е. атомы занимают около $\frac{3}{4}$ объема системы. Атомы одинакового размера можно расположить и несколько иначе (рис. 33, 34). В такой структуре атомы монослоя контактируют только с четырьмя соседними, а образующиеся пустоты являются квадратными. Атомы последующего слоя располагаются в углублениях предыдущего, порядок чередования слоев такой же, как в ГПУ, однако коэффициент компактности в данном случае несколько меньше ($K = 68\%$). Структура носит название кубической объемноцентрированной (ОЦК) и хотя не относится к плотнейшим упаковкам, но очень близка к ним.

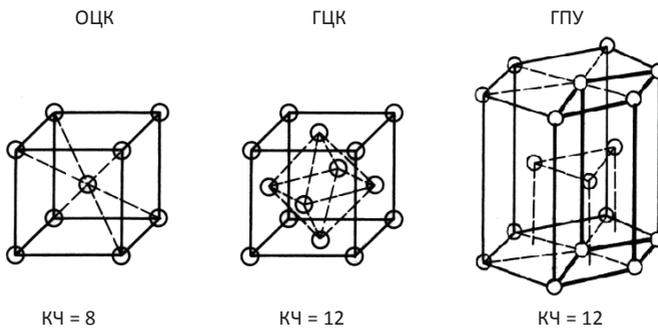


Рис. 33. Элементарные ячейки структур кристаллов: ОЦК, ГЦК, ГПУ

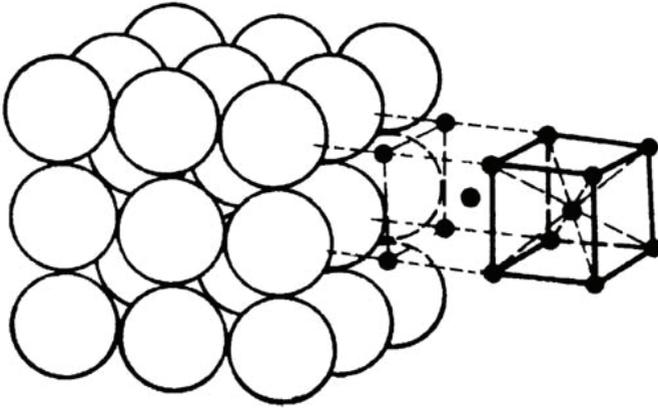


Рис. 34. Объемноцентрированная структура

5.1.3. Пределы устойчивости кристаллических структур

Структуры с ненаправленным характером химической связи между частицами будут стабильны только тогда, когда тетраэдрическая или октаэдрическая пустота будет соответствовать размерам внедряющейся в нее частицы. Рассмотрим это положение на примере ионных кристаллов (рис. 35 и 36).

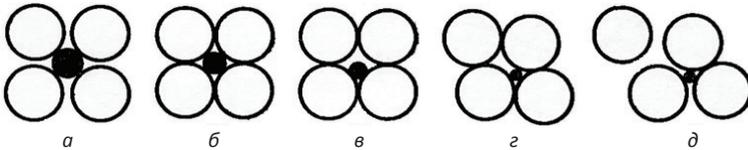


Рис. 35. Изменение координации катионов при уменьшении их радиуса (светлые кружки – анионы, черные – катионы)

Из схемы, представленной на рис. 35, следует, что вариант *а* отражает устойчивое состояние системы: каждый ион соприкасается только с противоположно заряженным ионом, а вариант *б* – предел устойчивости рассматриваемой структуры. Если про-

должить уменьшать размер катиона (варианты *в* и *г* на рис. 35), то структура дестабилизируется за счет роста сил отталкивания между анионами, что на определенном этапе приведет к ее перестройке и возникновению формы с меньшим значением КЧ катиона (вариант *д*). На основе указанной схемы можно рассчитать пределы соотношений r_A/r_X (где *A* – катион, *X* – анион), при которых будут устойчивы структуры с заданным координационным числом. Пример такого расчета для структуры с КЧ = 6 иллюстрирует рис. 36:

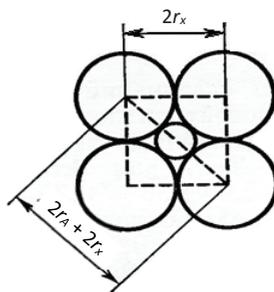


Рис. 36. К расчету определения устойчивости структуры с КЧ = 6

$$2(r_A + r_X) = 2r_X\sqrt{2}, \text{ тогда } r_A/r_X = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

Аналогичный расчет для других типов ионных структур дает следующие пределы их устойчивости (табл. 21).

Таблица 21

Пределы устойчивости ионных структур

r_A/r_X	КЧ	Тип фигуры (полиэдра)
0–0,15	2	гантель
0,15–0,22	3	треугольник
0,22–0,41	4	тетраэдр
0,41–0,73	6	октаэдр
0,73–1,00	8	куб

Следует отметить, что концепция плотнейшей упаковки постулирует возможность формирования тех или иных структур **только при выполнении условия ненаправленности химической связи в кристалле**. Поэтому ее выводы по структурам реальных металлов не всегда точны. Например, атомы элементов главной подгруппы I группы имеют $8\bar{e}$ (т. е. наименее деформирующуюся) предвнешнюю электронную оболочку, которая наиболее полно удовлетворяет концепции плотнейшей упаковки. Однако,

как установлено на экспериментальном уровне, кристаллы щелочных металлов имеют элементарные ячейки типа ОЦК, т. е. их упаковка не является плотнейшей. Кроме этого, d-металлы часто имеют несколько полиморфных модификаций, например, у железа из четырех известных модификаций только одна плотноупакованная (ГЦК выше 910 °С). При этом переход $Fe_{\text{ОЦК}}$ в $Fe_{\text{ГЦК}}$ имеет $\Delta H > 0$ и, следовательно, самопроизвольно может протекать только при условии $\Delta S > 0$, т. е. для железа плотноупакованная структура (с термодинамической точки зрения) менее упорядоченная по сравнению с менее плотноупакованной структурой ОЦК.

Очевидно, что указанные недостатки связаны с постулируемыми ограничениями данной концепции и односторонним подходом к взаимодействию между частицами. Тем не менее эта модель (с дополнением в виде структуры ОЦК) оказалась достаточно плодотворной. Так, металлические модификации простых веществ различных элементов, за исключением Mn, Ga, In, Hg, Sn, Bi, Po и Pu, действительно имеют одну из рассмотренных выше структур: ГПУ, ГЦК или ОЦК (причем структуры Mn, Ga, In и Hg являются производными от трех основных). При этом многие элементы имеют несколько полиморфных металлических модификаций, относительная стабильность которых зависит от параметров состояния системы. Если ограничиться только основными структурами металлов, то можно заметить, что ΔH фазовых переходов между ними не превышает 1 кДж/моль. Другими словами, термодинамическая стабильность полиморфных металлических модификаций данного элемента близка, а какая из них будет стабильной в тех или иных условиях, предопределяется структурой энергетических зон, степенью их заселенности, энергетическими характеристиками АО, принимавших участие в формировании этих зон, а также радиусами атомов, из которых образуется рассматриваемая система. В частности, формированию у металлов структуры типа ОЦК способствует большой радиус атома элемента и наличие у него электронов только на ns-подуровне (простые вещества элементов главной подгруппы I группы, а также барий и радий). В то же время литий и натрий имеют высокотемпературные модификации с плотнейшей упаковкой, а стронций и кальций – высокотемпе-

ратурную модификацию типа ОЦК. Металлические модификации р-элементов, за исключением Sn, Bi и Po, имеют структуры типа ГЦК или ГПУ (идеальные или искаженные).

Кроме этого, как было показано выше, концепция плотнейшей упаковки оказалась плодотворной при описании и прогнозировании строения ионных и ионно-ковалентных кристаллов. Установлено, что в большинстве таких кристаллов более крупные частицы одного типа образуют плотноупакованные структуры, а более мелкие – заполняют то или иное число пустот типа Т или О. При этом характер заполнения предопределяется отношением ионных радиусов катионов и анионов.

Теоретические расчеты, основанные на взаимодействии как типа притяжения в первой координационной сфере, так и отталкивания во второй, были подтверждены экспериментальными данными и позволили с высокой степенью достоверности предсказывать структуры многих кристаллических фаз. Эти расчеты основаны на ранее рассмотренных пределах устойчивости отдельных структур (см. табл. 21), правилах, сформулированных Лайнусом Карлом Полингом.

1-е правило Полинга: координационное число катиона определяется геометрическими факторами, позволяющими катиону располагаться по отношению к анионам, а также анионам относительно друг друга на расстояниях, обеспечивающих минимум энергии системы. Расстояние катион – анион в координационном полиэдре определяется суммой ионных радиусов, а КЧ – их отношением.

Комментарий. Используя данное правило, необходимо учитывать, что критическое отношение радиусов как критерий формирования структур работает только в том случае, когда входящие в состав кристалла частицы обладают низким (в крайнем случае средним) поляризующим действием и низкой деформируемостью, а связь между ними имеет ненаправленный характер.

Для уточнения комментария рассмотрим несколько примеров:

а) Ионные радиусы Zn^{2+} и Fe^{2+} практически одинаковы (0,074 и 0,075 нм соответственно), однако оксиды ZnO и FeO имеют различное строение. $r_{Zn^{2+}}/r_{O^{2-}} = r_{Fe^{2+}}/r_{O^{2-}} = 0,53$, что согласно табл. 21 со-

ответствует КЧ = 6. Структура FeO соответствует теоретическому прогнозу (структура типа NaCl), а у ZnO – структура вюрцита, в которой Zn^{2+} имеет КЧ = 4. Последний факт объясняется тем, что Zn^{2+} имеет $18\bar{e}$ оболочку, в соответствии с теорией поляризации это говорит о высоком поляризующем действии данного катиона и значительной деформации электронных оболочек ионов кислорода в рассматриваемой системе. Так как электронная плотность анионов стягивается к катиону, в центре полиэдра резко возрастают силы отталкивания, и для их уменьшения катион вынужден уменьшить свое КЧ.

б) Аналогичная ситуация возникает и при анализе структур CuCl и NaCl, в состав которых входят катионы Cu^+ и Na^+ с практически одинаковыми ионными радиусами (0,096 и 0,095 нм соответственно). В CuCl ион меди с $18\bar{e}$ оболочкой имеет КЧ = 4, а ион натрия с $8\bar{e}$ оболочкой в NaCl КЧ = 6.

Представленные примеры еще раз доказывают, что рассматриваемая концепция ограничена ионами с низким и средним значением поляризующего действия и средней и низкой деформируемостью.

Кристаллическая решетка многих ионных и ионно-ковалентных фаз может рассматриваться как совокупность повторяющихся полиэдров (тетраэдров, октаэдров и т. д.), соединенных друг с другом за счет образования общих вершин, ребер или граней. Способ соединения полиэдров изменяет расстояние между катионами соседних полиэдров в отношении 1: 0,58 : 0,33, что отражено во втором правиле Полинга.

2-е правило Полинга: наличие общих ребер и тем более граней у двух структурных полиэдров понижает устойчивость структуры. Высоковалентные и небольшие по размеру катионы стремятся не иметь общих анионов.

Чем больше общих вершин у полиэдров, тем ближе друг к другу располагаются катионы. Это дестабилизирует структуру, так как приводит к катион-катионному отталкиванию.

3-е правило Полинга: любая кристаллическая фаза, независимо от типа образующих ее частиц, в целом электронейтральна.

Другими словами, в пределах ионных и ионно-ковалентных фаз осуществляется полная компенсация положительных и отрицательных зарядов частиц, входящих в состав рассматриваемой фазы.

Разработанный Полингом способ прогноза строения кристаллических фаз с преимущественно ионным характером связи основан на понятии «сила связи», под которой понимается отношение заряда иона к его КЧ: $F_c = q/KЧ$. Например, для иона Si^{4+} при КЧ = 4 $F_c = 4/4 = 1$, для Al^{3+} при КЧ = 6 $F_c = 3/6 = 0,5$, а для O^{2-} при КЧ = 3 $F_c = -2/3$ и т. д.

Рассмотрим использование правил Полинга на примере описания ряда типов кристаллических структур.

1. Фазы состава КА, в которых анионы А имеют плотнейшую упаковку, а r_K/r_A лежит в пределах от 0,41 до 0,73. Из условий задачи следует, что катионы в данной структуре занимают *октаэдрические* позиции. Так как в соответствии с концепцией плотнейшей упаковки число октаэдрических пустот равно числу анионов, то в данном примере все они будут заняты катионами. Обозначим заряд аниона ($n-$), тогда его $F_c = n/6$, F_c аниона составит ($-n/x$), так как заряды катиона и анионы для фазы указанного состава одинаковы по абсолютной величине. Согласно третьему правилу Полинга силы связей катиона и аниона равны по абсолютному значению, т. е. $|n/6| = |-n/x|$. Преобразуя выражение, получим $x = 6$, т. е. КЧ аниона в рассматриваемой структуре равно шести. Эта структура называется структурой типа NaCl (рис. 37, 38). Такое строение имеют галогениды всех элементов главной подгруппы I группы (за исключением низкотемпературных модификаций хлорида, бромиды и иодида цезия), оксиды магния, щелочноземельных и переходных элементов состава MeO и т. д.

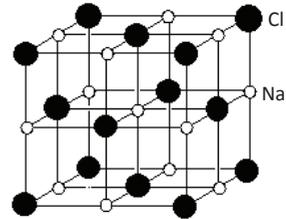


Рис. 37. Ионы Na^+ и Cl^- в кристалле NaCl

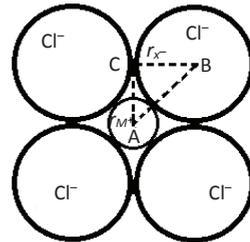


Рис. 38. Расположение ионов Na^+ и Cl^- в плоскости основания

2. Фазы состава KA , в которых анионы A имеют плотнейшую упаковку, а r_K/r_A лежит в пределах от 0,22 до 0,41. Из условий задачи следует, что катионы в данной структуре занимают *тетраэдрические* позиции. Так как в соответствии с концепцией плотнейшей упаковки число тетраэдрических пустот в два раза больше числа анионов, то в данном примере катионами будет занята только половина этих пустот, т. е. в структуре будут чередоваться занятые катионами и свободные полиэдры (тетраэдры). Такое расположение катионов в пространстве минимизирует силу отталкивания между ними, что с точки зрения термодинамики будет способствовать стабилизации системы. По аналогии с предыдущим примером для рассматриваемых фаз получаем $|n/4| = |-n/x|$, следовательно, $x = 4$. Указанный тип структуры носит название структуры сфалерита. Она характерна для многих сульфидов, селенидов и теллуридов, BeO и других фаз, удовлетворяющих условиям поставленной задачи, а также ZnO , $CuCl$ и т. д. по причинам, описанным в комментарии к первому правилу Полинга.

3. Фазы состава KA , в которых анионы A образуют простую кубическую структуру, а r_K/r_A лежит в пределах от 0,73 до 1,00, что согласно табл. 21 соответствует КЧ катиона, равному восьми. Тогда катион должен находиться в центре куба, а КЧ аниона должно быть равным КЧ катиона (рис. 39).

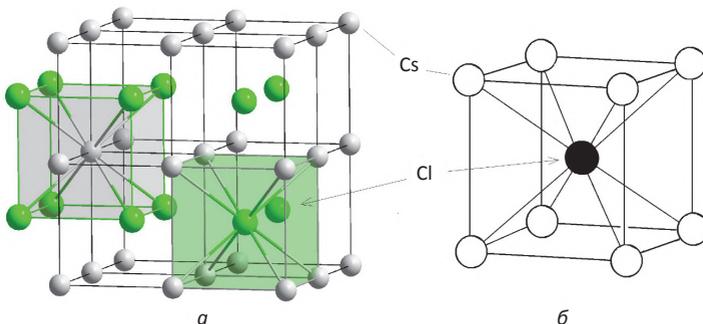


Рис. 39. Строение (а) и элементарная ячейка (б) $CsCl$

4. Фазы состава KA_2 , в которых анионы A имеют плотнейшую упаковку, а r_K/r_A лежит в пределах от 0,41 до 0,73. Из условий зада-

чи следует, что катионы в данной структуре занимают *октаэдрические* позиции. Так как число октаэдрических пустот в этом случае в два раза больше числа катионов, то в данном примере катионами будет занята только половина этих пустот, т. е. в структуре будут чередоваться занятые катионами и свободные полиэдры (октаэдры) (рис. 40).

Такое расположение катионов в пространстве минимизирует силу отталкивания между ними, что с точки зрения термодинамики будет способствовать стабилизации системы. Тогда F_C катиона равна $(2n/6 = n/3)$, а F_C аниона $(-n/x)$, следовательно, $|n/3| = |-n/x|$ и $x = 3$. Примерами фаз с такой структурой могут служить диоксиды р- и d-элементов (TiO_2 , MnO_2 , VO_2 , PbO_2 и т. д.).

5. Фазы состава KA_2 , в которых анионы А образуют простую кубическую структуру, а r_K/r_A лежит в пределах от 0,73 до 1,00, что согласно табл. 21 соответствует КЧ катиона, равному восьми. Тогда F_C катиона равна $(2n/8 = n/4)$, а F_C аниона $(-n/x)$, следовательно, $|n/4| = |-n/x|$ и $x = 4$. Указанный тип структуры носит название структуры флюорита (рис. 41). Примерами фаз с такой структурой могут служить дифториды р- и d-элементов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CuF_2 , ZnF_2 и т. д.).

6. Фазы состава K_2A_3 , в которых анионы А имеют плотнейшую упаковку, а r_K/r_A лежит в пределах от 0,41 до 0,73. Из условий задачи следует, что катионы в данной структуре занимают октаэдрические позиции. Так как в соответствии с концепцией плотнейшей упаковки число октаэдрических пустот равно числу анионов, то в данном примере общее число октаэдрических пустот в 1,5 раза больше числа катионов. Тогда F_C катиона равна $(3n/2 \cdot 6 = n/4)$, а F_C аниона $(-n/x)$, следовательно, $|n/4| = |-n/x|$ и $x = 4$. Указанный

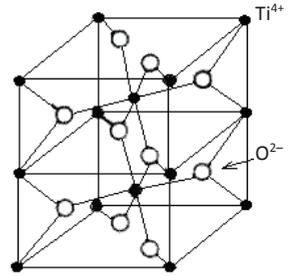


Рис. 40. Структура оксида титана (полиморфная модификация – рутил)

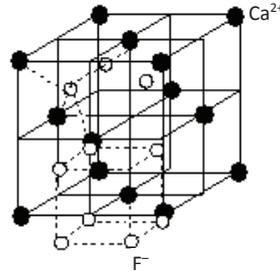


Рис. 41. Структура фторида кальция (флюорит)

тип структуры носит название структуры корунда и характерен для оксидов р- и d-элементов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 и т. д.).

Границы применимости концепции плотнейшей упаковки

В заключение еще раз необходимо подчеркнуть, что концепция плотнейшей упаковки (так же как любая теория) является только приближением, хотя и достаточно хорошо предсказывает строение значительного числа ионных соединений. К недостаткам этой концепции можно отнести:

1. Отсутствие надежной экспериментальной базы, что связано с отсутствием единых данных по значениям ионных радиусов в различных системах. Так, если использовать значения ионных радиусов по Гольдшмиту $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{F}^-} = 0,75$, то указанные ионы в кристалле NaF должны иметь КЧ = 8, а если использовать значения ионных радиусов по Полингу, то $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{F}^-} = 0,70$, т. е. КЧ этих ионов должно быть равным 6.

2. В модели не учитываются поляризирующие характеристики ионов. Например, $r_{\text{K}^+}/r_{\text{F}^-} = 1$, а $r_{\text{Rb}^+}/r_{\text{F}^-} = 1,12$, т. е. оба соединения должны иметь кристаллическую решетку типа CsCl . Однако напряженность создаваемого фторид-ионами электрического поля высокая, что приводит к росту их сил отталкивания друг от друга, т. е. росту значений критических расстояний между ними. Этот фактор понижает КЧ ионов, и данные фазы кристаллизуются в структуру типа хлорида натрия.

3. Как отмечено выше, модель плохо предсказывает строение кристаллов, в состав которых входят ионы с 2-электронной (Be^{2-}), 18- и (18+2)-электронными оболочками (Pb^{2+} , Tl^+); рассчитанное соотношение радиусов $r_{\text{M}^+}/r_{\text{Г}}$ для таких солей не соответствует экспериментальным данным (табл. 22).

Таблица 22

Соотношения радиусов для некоторых солей типа МГ со структурой типа сульфида цинка ZnS , КЧ = 4 (тетраэдрическое окружение ионов)

МГ	ZnS	ZnSe	CuCl	CuBr	CuI	BeS	BeSe
$r_{\text{M}^+} / r_{\text{Г}}$	0,48	0,43	0,52	0,50	0,43	0,20	0,18

Ранее было отмечено, что для структур с $KЧ = 4$ соотношение радиусов должно находиться в диапазоне $0,22 < r_K/r_A < 0,414$. Как видно из данных табл. 22, ни одно из приведенных в ней соединений не удовлетворяет расчетам, основанным на значениях ионных радиусов. Тем не менее все они имеют структуру, в которой у образующих их ионов $KЧ = 4$.

5.2. Теория электронного газа

Исторически первой гипотезой, пытавшейся описать химическую связь в кристаллах металлов на основе электростатических представлений, была гипотеза электронного газа (Лоренц и Друде, 1900 г.).

Согласно этой гипотезе:

1. Электроны атомов металлов слабо связаны с ядром, поэтому происходит частичная ионизация атомов с образованием катионов. Таким образом, в узлах кристаллической решетки металла могут находиться как нейтральные атомы, так и катионы металла.

2. Ионизация приводит к тому, что в объеме металла формируется так называемый электронный газ, представляющий собой совокупность слабосвязанных с ионами электронов, перемещающихся в пространстве между узлами кристаллической решетки. Электронный газ подчиняется кинетической теории газов. Атомы, ионы и электроны представляют собой твердые сферы, которые движутся по прямым линиям до столкновения друг с другом.

3. Вдоль любой оси кристалл металла представляет собой чередующиеся области положительного (катионы в узлах решетки) и отрицательного заряда (облака электронного газа). Поэтому металлическая связь не направлена. Взаимодействие между электронами и ионами обеспечивает стабильность системы в целом.

Теория электронного газа на качественном уровне хорошо объясняет основные физические свойства металлов:

1. Электропроводность: наличие в системе электронного газа определяет возможность направленного движения электронов под

действием внешнего электрического поля. Поэтому все металлы обладают высокой электропроводностью (т. е. они – проводники в отличие от неметаллов-диэлектриков), максимальная электропроводность отмечена у меди, серебра, золота, ртути и алюминия.

2. Теплопроводность: возможен перенос тепловой энергии как за счет перемещающихся по системе электронов, так и за счет колеблющихся ионов, способных передавать кинетическую энергию соседним ионам. Так как для металлов характерна высокая теплопроводность, они применяются, например, в качестве материала радиаторов (максимальное значение коэффициента теплопроводности среди металлов у серебра).

3. Металлический блеск и непрозрачность металлов объясняется тем, что пространство между узлами кристаллической решетки занято движущимся электронным газом, поэтому попадающие кванты света упруго взаимодействуют с потоком электронов и отражаются от поверхности металла (эффект Комптона).

4. Пластичность: при механическом воздействии на металл слои атомов и ионов смещаются относительно друг друга, что вызывает перераспределение атомов (ионов) и электронного газа в пространстве, однако при этом не происходит разрушения кристалла. Пластичность является отличительным свойством многих металлов, благодаря этому некоторые из них могут быть прокатаны в тонкие листы (золотая или алюминиевая фольга) и вытянуты в проволоку (серебро, медь и пр.). Самый пластичный металл – золото, из него делают фольгу толщиной 3 мкм, которая используется не только в ювелирном деле, но и в микроэлектронике. Однако встречаются и металлы с низкой пластичностью (олово, марганец и др.).

Кроме того, теория электронного газа объясняет и строение кристаллов металлов, например плотнейшую упаковку, а также ненаправленный и ненасыщенный характер металлической связи. Одним из следствий такой упаковки является то, что металлы часто имеют высокую плотность, поскольку от 68 до 74 % их объема занято атомами (ионами).

Действительно, простые вещества d-элементов, находящиеся вблизи иридия и осмия, являются самыми плотными твердыми

веществами при стандартных условиях. Осмий имеет самую высокую плотность из всех металлов, а плотность вольфрама почти вдвое больше, чем свинца, поэтому их используют в качестве утяжелителей или балласта.

Существенным недостатком гипотезы электронного газа является отсутствие математического аппарата, позволяющего количественно рассчитывать физические характеристики металлов, энергии связей в кристалле металла и пр.

Например, в соответствии с положениями этой гипотезы энергия электронов в электронном газе должна подчиняться распределению Максвелла – Больцмана. Так как каждый электрон вносит в удельную теплоемкость металла $\frac{3}{2} kT$, где k – постоянная Больцмана, то полная атомная теплоемкость должна быть равна $\frac{9}{2} R$, где R – газовая постоянная. Это противоречит экспериментально установленному правилу Дюлонга – Пти, согласно которому теплоемкости как металлов, так и диэлектриков (т. е. систем с локализованными электронами) примерно равны ($\frac{6}{2} R$). Таким образом, данные эксперимента показывают, что электронный газ практически ничего не вносит в величину удельной теплоемкости, а это противоречит основным положениям теории.

Также теория электронного газа не позволяет правильно рассчитать коэффициенты теплопроводности металлов, объяснить зависимость электропроводности от температуры.

Поэтому дальнейшее свое развитие теория электронного газа получила в работах Зоммерфельда, где была сделана попытка описания связи в кристаллах металлов на основании другого метода, постулировавшего образование связей в рамках объединения электронных орбит атомов, находящихся в условиях плотнейшей упаковки.

Таким образом, можно утверждать, что гипотеза электронного газа, основанная на классических электростатических представлениях, с теоретической точки зрения является несостоятельной. Однако ею, как простейшей моделью, удобно пользоваться для качественного описания ряда физических свойств металлов.

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое «идеальный кристалл»?
2. Какие элементарные ячейки вы знаете?
3. Чем реальные кристаллы отличаются от идеального?
4. Вещества с какой связью могут быть рассмотрены по концепции плотнейшей упаковки?
5. Укажите пределы устойчивости ионных структур.
6. Какие свойства характерны для веществ с ионной связью?
7. Чем определяется структура ионных кристаллических фаз?
8. В чем достоинства концепции плотнейшей упаковки?
9. Укажите границы применимости концепции плотнейшей упаковки.
10. Ионные радиусы Fe^{2+} и Zn^{2+} близки, однако оксиды FeO и ZnO имеют разное строение. Укажите типы кристаллических решеток FeO и ZnO и объясните, почему они различны.
11. Сформулируйте основные положения гипотезы электронного газа.
12. Какие физико-химические свойства металлов объясняет гипотеза электронного газа, а какие – нет?

ГЛОССАРИЙ

Материя и ее характеристики. Строение атома

Естествознание – комплекс научных знаний о природных объектах, явлениях и процессах, рассматриваемых во взаимосвязи.

Химия – наука о веществах, их составе и строении, свойствах, превращениях, сопровождающихся изменением состава и строения, а также о законах, на основе которых регламентируют тип, полноту и условия протекания этих превращений.

Материя – совокупность всех объектов и систем окружающего нас мира. Материя может быть трех видов: вещество, поле и физический вакуум.

Движение – свойство и способ существования материи, любые изменения, происходящие в материальных объектах, в том числе и в результате их взаимодействий между собой.

Вещество – форма материи, дискретные частицы которой имеют массу покоя.

Вещество простое – вещество, образованное из атомов одного и того же элемента.

Вещество сложное – вещество, образованное из атомов разных элементов.

Масса – скалярная величина, одна из основных характеристик материи, определяющая инерционные и гравитационные свойства тел при скоростях, намного меньших скорости света (т. е. взаимодействие материальных объектов с гравитационным полем).

Поле – вид материи, дискретные частицы которого не имеют массы покоя.

Физический вакуум – вид материи, представляющий собой идеальную систему, которая служит для обозначения низшего энергетического состояния квантового поля.

Атом – отдельный представитель данного элемента.

Химический элемент – обобщенное понятие, характеризующее совокупность атомов с одинаковым зарядом атомных ядер.

Атомное ядро – центральная часть атома, состоящая из протонов и нейтронов, в которой сосредоточена основная масса атома.

Электрон – стабильная элементарная частица, имеющая массу покоя, равную $9,109 \cdot 10^{-31}$ кг, и несущая элементарный отрицательный заряд, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Число электронов в атоме равно числу протонов и порядковому номеру химического элемента.

Протон – элементарная частица, являющаяся составной частью ядер атомов химических элементов, обладает массой покоя $1,672 \cdot 10^{-27}$ кг и элементарным положительным электрическим зарядом, равным по величине заряду электрона, т. е. $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Число протонов в ядре определяет порядковый номер химического элемента.

Нейтрон – электрически нейтральная элементарная частица с массой покоя $1,675 \cdot 10^{-27}$ кг. Число нейтронов в ядре определяется по разности между массовым числом и числом протонов.

Изотопы – нуклиды, имеющие одинаковое число протонов, но различающиеся массовыми числами за счет разного числа нейтронов в ядре. Например, ^{35}Cl и ^{37}Cl .

Атомная орбиталь (АО) – одноэлектронная волновая функция, полученная путем решения уравнения Шредингера для данного атома.

Энергетический (электронный) уровень – совокупность орбиталей, характеризующихся одинаковым значением главного квантового числа.

Энергетический (электронный) подуровень – совокупность орбиталей, характеризующихся одинаковыми значениями главного и побочного квантовых чисел.

Степень окисления атома – условный заряд иона в системе, рассчитываемый в предположении, что все связи в ней являются ионными.

Валентные электроны – электроны внешнего энергетического (электронного) уровня.

Международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, ИЮПАК) – международная неправительственная организация в области химии, занимающаяся разработкой и распространением стандартов в области наименований химических соединений.

***Периодический закон (ПЗ)
и Периодическая система (ПСХЭ) Д. И. Менделеева***

Периодический закон (ПЗ): свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

Периодическая система химических элементов (ПСХЭ, таблица Менделеева) – графическое отображение ПЗ.

Период – горизонтальный ряд (малый период) или несколько рядов (большой период) ПСХЭ.

Группа ПСХЭ – вертикальный ряд ПСХЭ.

Инертные, или благородные, газы – химические элементы 18-й группы ПСХЭ: гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn), оганесон (Og).

Галогены – химические элементы 17-й группы ПСХЭ: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), иод (I), астат (At), а также (формально) искусственно полученный теннесин (Ts).

Халькогены – химические элементы 16-й группы ПСХЭ: кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po), а также (формально) искусственно полученный ливерморий (Lv).

Пниктогены (пниктиды) – химические элементы 15-й группы ПСХЭ: азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb), висмут (Bi), а также (формально) искусственно полученный московий (Mc).

Щелочные металлы – простые вещества химических элементов 1-й группы ПСХЭ: литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs), франций (Fr), а также (формально) искусственно полученный унунений (Uue).

Щелочноземельные металлы – простые вещества химических элементов 2-й группы ПСХЭ: бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra), а также (формально) искусственно полученный унбинилий (Ubn).

Переходные, или d-элементы – элементы 3–12-й групп ПСХЭ, в атомах которых есть электроны на d- и f-орбиталях. Электронная конфигурация: $(n-1)d^xns^y$.

Лантаноиды – 4f-элементы от церия (Ce) до лютеция (Lu).

Актиноиды – 5f-элементы от тория (Th) до лоуренсия (Lr).

Вторичная периодичность в группах 13–17 ПСХЭ – немонотонное изменение свойств p-элементов по подгруппе.

Радиоактивные элементы – элементы, имеющие радиоактивные изотопы.

Орбитальный радиус свободного атома ($R_{орб.}$) – расстояние от центра атомного ядра до максимума электронной плотности валентного подуровня с максимальным значением побочного квантового числа.

Атомный радиус (ковалентный, металлический) – половина расстояний между ядрами соседних атомов в молекулах или кристаллах простых веществ.

Ионный радиус – условный радиус ионов, рассчитываемый исходя из экспериментальной длины связи в ионном соединении и постулированного значения иона-партнера.

Первая энергия (потенциал) ионизации (I_1) – энергия, необходимая для отрыва первого электрона от нейтрального атома, находящегося в основном состоянии.

Энергия сродства атома к электрону – изменение энергии системы в процессе присоединения электрона к нейтральному атому с образованием отрицательного иона.

Электроотрицательность (ЭО) – способность атома смещать на себя электронную плотность химической связи.

Химическая связь. Строение вещества

Длина связи – расстояние между центрами ядер атомов (ионов), образовавших химическую связь.

Валентность – число химических связей, которые образует атом данного элемента в данном соединении по обменному или донорно-акцепторному механизму: теоретически максимально возможная валентность атома равна числу его валентных орбиталей; термин используется в теории метода валентных связей.

Валентный угол – углом между воображаемыми линиями, проходящими через центры ядер химически связанных атомов.

Энергия связи – количество энергии, затрачиваемой на удаление (на бесконечно большое расстояние) двух частиц, входящих в состав любых ассоциатов (молекул, кристаллов, кластеров и т. д.).

Ионная связь – электростатический тип химической связи, возникающий между ионами.

Координационное число (КЧ) – число частиц, окружающих данную частицу в кристаллической решетке, комплексном соединении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Менделеев Д. И.* Периодический закон. Основные статьи. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Академия, 2004. Т. 1.
3. *Нестеров А. А., Баян Е. М., Рыбальченко И. В.* Теория и практика процессов неорганической химии: учебное пособие. Ростов н/Д: Изд-во Южного фед. ун-та, 2015.
4. *Нестеров А. А., Бикяшев Э. А.* Теория химического строения и свойства веществ: учебник. Ростов н/Д, 2008.
5. *Таланов В. М., Житный Г. М.* Сборник вопросов и задач по Периодическому закону. М.: Академия естествознания, 2007.
6. *Shannon R. D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A32, 751.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

**Орбитальные радиусы атомов элементов
первого – шестого периодов ($r_{орб}$), нм [5]**

Атомный номер	Символ элемента	Атомная орбиталь			
		1s	2s	2p	
1	H	0,053			
2	He	0,029			
3	Li	0,019	0,159		
4	Be	0,014	0,104		
5	B	0,011	0,077		
6	C	0,009	0,062	0,060	
7	N	0,078	0,052	0,049	
8	O	0,0068	0,045	0,041	
9	F	0,0060	0,040	0,036	
10	Ne	0,0054	0,035	0,032	
		3s	3p		
11	Na	0,171			
12	Mg	0,128			
13	Al	0,104	0,131		
14	Si	0,090	0,107		
15	P	0,080	0,092		
16	S	0,072	0,081		
17	Cl	0,066	0,072		
18	Ar	0,061	0,066		
		3p	3d	4s	
19	K	0,059		0,216	
20	Ca	0,054		0,169	
21	Sc	0,050	0,54	0,157	
22	Ti	0,047	0,049	0,148	
23	V	0,044	0,045	0,140	
24	Cr	0,042	0,043	0,145	
25	Mn	0,039	0,039	0,123	
26	Fe	0,037	0,036	0,123	
27	Co	0,035	0,034	0,118	
28	Ni	0,034	0,032	0,114	
29	Cu	0,032	0,031	0,119	
30	Zn	0,031	0,029	0,106	

Вещество как предмет химии

Атомный номер	Символ элемента	Атомная орбиталь			
		3p	3d	4s	
31	Ga	0,126	0,096		
32	Ge	0,109	0,089		
33	As	0,083	0,100		
34	Se	0,078	0,092		
35	Br	0,073	0,085		
36	Kr	0,069	0,079		
		4d	5s	5p	
37	Rb		0,229		
38	Sr		0,184		
39	Y	0,086	0,169		
40	Zr	0,079	0,159		
41	Nb	0,075	0,159		
42	Mo	0,070	0,152		
43	Tc	0,065	0,139		
44	Ru	0,062	0,141		
45	Rh	0,059	0,136		
46	Pd	0,057			
47	Ag	0,054	0,128		
48	Cd	0,050	0,118		
49	In	0,048	0,109	0,138	
50	Sn	0,046	0,103	0,124	
51	Sb	0,044	0,097	0,119	
52	Te	0,042	0,092	0,111	
53	I	0,040	0,087	0,104	
54	Xe	0,039	0,084	0,099	
		4f	5d	6s	6p
55	Cs			0,252	
56	Ba			0,206	
57	La		0, 108	0,191	
58	Ce	0,037		0,198	
59	Pr	0,035		0,194	
60	Nd	0,034		0,191	
61	Pm	0,032		0,188	
62	Sm	0,031		0,185	
63	Eu	0,031		0,183	
64	Gd	0,029		0,171	
65	Tb	0,029		0,177	

Приложения

Атомный номер	Символ элемента	Атомная орбиталь			
		4f	5d	6s	6p
66	Dy	0,028		0,175	
67	Ho	0,027		0,173	
58	Er	0,026		0,170	
59	Tm	0,026		0,168	
70	Yb	0,025		0,166	
71	Lu	0,024	0,088	0,155	
72	Hf		0,083	0,147	
73	Ta		0,078	0,141	
74	W		0,075	0,136	
75	Re		0,071	0,131	
76	Os		0,070	0,126	
77	Ir		0,067	0,123	
78	Pt		0,066	0,122	
79	Au		0,063	0,119	
80	Hg		0,060	0,113	
81	Tl		0,058	0,106	0,132
82	Pb		0,056	0,101	0,122
83	Bi		0,54	0,096	0,129
84	Po		0,052	0,092	0,121
85	At		0,050	0,088	0,115
86	Rn		0,049	0,085	0,109

Энергия (потенциалы) ионизации атомов элементов первого – шестого периодов [5]

Атомный номер	Элемент	I ₁		I ₂		I ₃		I ₄		I ₅	
		кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ
1	H	1312	13,599	-	-	-	-	-	-	-	-
2	He	2372	24,59	5250	54,52	-	-	-	-	-	-
3	Li	520	5,39	7298	76,62	11815	122,42	-	-	-	-
4	Be	899	9,32	1757	18,21	14848	153,85	21006	-	-	-
5	B	801	8,30	2427	25,15	3666	37,92	25025	259,30	32826	34013
6	C	1086	11,26	2353	24,38	4620	47,86	6222	64,48	37829	391,99
7	N	1402	14,54	2856	29,60	4578	47,43	7475	77,45	9445	97,86
8	O	1314	13,61	3388	35,15	5300	54,93	7469	77,39	10989	113,87
9	F	1681	17,42	3374	34,98	6041	62,65	8407	87,23	11022	114,21
10	Ne	2081	21,56	3952	41,07	6122	63,5	9370	97,16	12177	126,4
11	Na	496	5,14	4562	47,29	6912	71,8	9543	98,88	13352	138,6
12	Mg	738	7,64	1451	15,03	7733	78,2	10540	109,3	13629	141,23
13	Al	578	5,98	1817	18,82	2745	28,44	11577	119,96	14831	153,8
14	Si	786	8,15	1577	16,34	3231	33,46	4355	45,13	16091	166,73
15	P	1012	10,55	1903	19,65	2912	30,16	4956	51,35	6274	65,01
16	S	1000	10,36	2251	23,4	3361	34,8	4564	47,29	7012	72,5
17	Cl	1251	13,01	2297	23,80	3822	39,9	5158	53,3	6542	67,8
18	Ar	1521	15,75	2666	27,6	3931	40,90	5771	59,79	7238	75,0
19	K	419	4,34	3051	31,81	4411	45,9	5877	61,1	7975	82,6
20	Ca	590	6,11	1145	11,87	4912	51,21	6474	67,3	8144	84,0
21	Sc	631	6,56	1235	12,89	2389	24,75	7089	73,9	8844	91,8

Приложения

Атомный номер	Элемент	I ₁		I ₂		I ₃		I ₄		I ₅	
		кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ
22	Ti	658	6,83	1310	13,57	2652	28,14	4175	43,24	9573	99,8
23	V	650	6,74	1413	14,2	2828	29,7	4507	48,0	6294	65,2
24	Cr	653	6,76	1595	16,49	2987	31,0	4737	(51)	6686	73,0
25	Mn	717	7,43	1509	15,64	3248	33,69	4940	(53)	6985	(76)
26	Fe	759	7,90	1561	16,18	2957	30,64	5287	(56)	7326	(79)
27	Co	758	7,86	1646	17,05	3232	33,49	4950	(53)	7671	(82)
28	Ni	737	7,63	1753	18,15	3393	36,16	5297	(56)	7285	(79)
29	Cu	745	7,72	1958	20,29	3554	36,83	5326	(59)	7709	(83)
30	Zn	906	9,39	1733	17,96	3833	39,70	5731	(62)	7970	(86)
31	Ga	579	6,00	1979	20,51	2963	30,70	6175	64,2	-	-
32	Ge	762	7,88	1537	15,98	3303	34,21	4410	45,7	9021	93,4
33	As	947	9,81	1798	18,60	2735	28,3	4837	50,1	6043	62,9
34	Se	941	9,75	2045	21,50	2974	32,0	4143	42,9	6590	68,3
35	Br	1140	11,84	2103	21,60	4373	35,9	4564	47,3	5760	59,7
36	Kr	1351	14,00	2350	24,56	3565	36,9	5065	52,5	6243	64,7
37	Rb	403	4,18	2632	27,56	3859	40,0	5075	52,6	6850	71,0
38	Sr	549	5,69	1064	11,03	4207	43,6	5500	57,1	6908	71,6
39	Y	616	6,38	1181	12,23	1980	20,5	5963	61,8	7429	77,0
40	Zr	660	6,83	1267	12,92	2218	24,8	3313	33,97	7863	82,3
41	Nb	664	6,88	1382	13,90	2416	28,1	3695	38,3	4877	50,0
42	Mo	685	7,13	1558	15,72	2621	29,6	4477	46,4	5905	61,2
43	Tc	702	7,23	1472	14,87	-	-	-	-	-	-
44	Ru	711	7,36	1617	16,60	2747	30,3	-	-	-	-
45	Rh	720	7,46	1744	15,92	2997	32,8	-	-	-	-
46	Pd	805	8,33	1875	19,42	3177	(33)	-	-	-	-

Вещество как предмет химии

Атомный номер	Элемент	I ₁		I ₂		I ₃		I ₄		I ₅	
		кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ
47	Ag	731	7,57	2073	21,48	3361	35,10	-	-	-	-
48	Cd	868	8,99	1631	16,90	3616	44,5	-	-	-	-
49	In	558	5,78	1821	18,86	2704	28,0	5210	68	-	-
50	Sn	709	7,33	1412	14,6	2943	30,7	3930	46,4	6974	91
51	Sb	834	8,64	1595	16,7	2441	24,8	4265	44,1	5403	63,8
52	Te	869	9,01	1795	18,8	2698	31,0	3609	38	5668	66
53	I	1008	10,44	1846	19,0	3184	33,0	-	-	-	-
54	Xe	1170	12,13	2046	21,2	3097	32,1	-	-	-	-
55	Cs	376	3,89	2422	25,1	-	-	-	-	-	-
56	Ba	503	5,81	965	10,00	-	-	-	-	-	-
57	La	538	5,61	1067	11,43	1850	19,17	4819	(52)	-	-
58	Ce	527	6,54	1047	12,31	1940	19,87	3547	36,7	-	-
59	Pr	523	5,42	1018	10,55	2086	21,6	3761	39	5543	57
60	Nd	530	5,49	1035	10,73	2132	22,0	3899	40	-	-
61	Pm	536	5,56	1052	10,91	2152	22,3	3966	41	-	-
62	Sm	543	5,63	1068	11,07	2258	23,4	3994	41	-	-
63	Eu	547	5,67	1085	11,25	2404	24,9	4110	43	-	-
64	Gd	593	6,15	1166	12,09	1990	20,6	4245	44	-	-
65	Tb	565	5,86	1112	11,53	2114	21,9	3839	40	-	-
66	Dy	572	5,93	1126	11,67	2213	22,9	4001	41	-	-
67	Ho	581	6,02	1139	11,81	2204	22,8	4101	42	-	-
68	Er	589	6,11	1151	11,93	2194	22,7	4115	43	-	-
69	Tm	597	6,19	1163	12,06	2285	23,7	4119	43	-	-
70	Yb	603	6,25	1176	12,19	2415	25,0	4220	44	-	-
71	Lu	524	5,43	1341	13,90	2022	21,0	4360	45	-	-

Приложения

Атомный номер	Элемент	I ₁		I ₂		I ₃		I ₄		I ₅	
		кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ	кДж/ моль	эВ
72	Hf	723	7,49	1438	14,91	2248	23,3	3216		-	-
73	Ta	761	7,89	1560	16,2	-	-	-	33,3	-	-
74	W	770	7,98	1710	17,7	-	-	-	-	-	-
75	Re	760	7,88	1600	16,6	-	-	-	-	-	-
76	Os	839	8,70	1600	16,5	-	-	-	-	-	-
77	Ir	878	9,10	1640	17,0	-	-	-	-	-	-
78	Pt	868	9,00	1791	18,6	-	-	-	-	-	-
79	Au	890	9,23	1978	20,5	-	-	-	-	-	-
80	Hg	1007	10,44	1810	18,8	3300	34,2	-	-	-	-
81	Tl	589	6,11	1971	20,4	2878	29,8	-	-	-	-
82	Pb	716	7,42	1450	15,0	3081	31,9	4083	42,3	-	-
83	Bi	703	7,29	1610	16,7	2466	25,6	4371	45,3	-	-
84	Po	813	8,43	1870	19,4	-	-	-	-	-	-
85	At	890	9,20	1940	20,1	-	-	-	-	-	-
86	Rn	1037	10,75	-	-	-	-	-	-	-	-

Приложение В

**Энергия сродства к электрону атомов
элементов первого – четвертого периодов [5]**

Атомный номер	Символ элемента	E _{ср}		Атомный номер	Символ элемента	E _{ср}	
		кДж/моль	эВ			эВ	кДж/моль
1	H	0,75	72,3	37	Rb	0,27	26,0
2	He	-0,22	-21,2	38	Sr	-1,51	-145,6
3	Li	0,59	56,9	39	Y	-0,4	-38,6
4	Be	-0,19	-18,3	40	Zr	0,45	43,4
5	B	-0,30	28,9	41	Nb	1,13	109,0
6	C	1,27	122,5	42	Mo	1,18	113,8
7	N	-0,21	-20,2	43	Tc	1,00	96,4
8	O	1,47	141,8	44	Ru	1,51	145,6
9	F	3,45	332,7	45	Rh	1,68	162,0
10	Ne	-0,22	-21,2	46	Pd	1,02	98,4
11	Na	0,34	32,8	47	Ag	1,30	125,4
12	Mg	-0,22	-21,2	48	Cd	-0,27	-26,0
13	Al	0,5	48,2	49	In	0,2	19,3
14	Si	1,36	131,1	50	Sn	1,03	99,3
15	P	0,8	77,1	51	Sb	0,94	90,6
16	S	2,08	200,6	52	Te	2	192,9
17	Cl	3,61	348,1	53	I	3,08	297,1
18	Ar	-0,37	-35,7	54	Xe	-0,45	-43,4
19	K	0,30	28,9	55	Cs	0,23	22,2
20	Ca	-1,93	186,1	56	Ba	-0,48	-46,3
21	Sc	-0,73	-70,4	57	La	(0,55)	(53,1)
22	Ti	0,39	37,6	72	Hf	-0,63	-60,8
23	V	0,65	62,7	73	Ta	0,15	14,5
24	Cr	0,98	94,5	74	WR	0,5	48,2
25	Mn	-0,97	-93,5	75	e	0,15	14,5
26	Fe	0,58	55,9	76	Os	1,44	138,9
27	Co	0,94	90,6	77	Ir	1,97	190,1
28	Ni	1,28	123,4	78	Pt	2,13	205,5
29	Cu	1,23	118,6	79	Au	2,31	222,9
30	Zn	0,09	8,7	80	Hg	-0,19	-18,3
31	Ga	0,39	37,6	81	Tl	0,5	48,2
32	Ge	1,74	167,8	82	Pb	1,03	99,4
33	As	1,07	103,2	83	Bi	0,95	91,6
34	Se	2,02	194,8	84	Po	1,32	127,3
35	Br	3,37	325,0	85	At	2,79	269,2
36	Kr	-0,42	-40,5				

Приложение Г

Таблица электроотрицательности химических элементов по Полингу (Pauling). Химические элементы расположены в порядке возрастания относительной ЭО (χ)

Электроотрицательность (χ) по Полингу	Наименование русский/английский	Символ элемента	Атомный номер
0,79 (раньше - 0,7)	Франций / Francium	Fr	87
0,79	Цезий / Caesium=Cesium	Cs	55
0,82	Калий / Potassium	K	19
0,82	Рубидий / Rubidium	Rb	37
0,89	Барий / Barium	Ba	56
0,9	Радий / Radium	Ra	88
0,93	Натрий / Sodium	Na	11
0,95	Стронций / Strontium	Sr	38
0,98	Литий / Lithium	Li	3
1,0	Кальций / Calcium	Ca	20
1,1	Лантан / Lanthanum	La	57
1,1	Актиний / Actinium	Ac	89
1,1	Иттербий / Ytterbium	Yb	70
1,12	Церий / Cerium	Ce	58
1,13	Празеодим / Praseodymium	Pr	59
1,13	Прометей / Promethium	Pm	61
1,13	Америций / Americium	Am	95
1,14	Неодим / Neodymium	Nd	60
1,17	Самарий / Samarium	Sm	62
1,2	Гадолиний / Gadolinium	Gd	64
1,22	Диспрозий / Dysprosium	Dy	66
1,22	Иттрий / Yttrium	Y	39
1,24	Эрбий / Erbium	Er	68
1,25	Тулий / Thulium	Tm	69

Вещество как предмет химии

Электроотрицательность (χ) по Полингу	Наименование русский/английский	Символ элемента	Атомный номер
1,27	Лютеций / Lutetium	Lu	71
1,28	Кюрий / Curium	Cm	96
1,28	Плутоний / Plutonium	Pu	94
1,3	Торий / Thorium	Th	90
1,3	Берклий / Berkelium	Bk	97
1,3	Калифорний/Californium	Cf	98
1,3	Эйнштейний / Einsteinium	Es	99
1,3	Фермий / Fermium	Fm	100
1,3	Менделевий / Mendeleevium	Md	101
1,3	Нобелий / Nobelium	No	102
1,31	Магний / Magnesium	Mg	12
1,33	Цирконий / Zirconium	Zr	40
1,36	Нептуний / Neptunium	Np	93
1,36	Скандий / Scandium	Sc	21
1,38	Уран / Uranium	U	92
1,5	Тантал / Tantalum	Ta	73
1,5	Протактиний/ Protactinium	Pa	91
1,54	Титан / Titanium	Ti	22
1,55	Марганец / Manganese	Mn	25
1,57	Бериллий / Beryllium	Be	4
1,6	Ниобий / Niobium	Nb	41
1,61	Алюминий / Aluminum	Al	13
1,62	Талий / Thallium	Tl	81
1,65	Цинк / Zinc	Zn	30
1,63	Ванадий / Vanadium	V	23
1,66	Хром / Chromium	Cr	24
1,69	Кадмий / Cadmium	Cd	48
1,78	Индий / Indium	In	49
1,81	Галлий / Gallium	Ga	31

Приложения

Электроотрицательность (χ) по Полингу	Наименование русский/английский	Символ элемента	Атомный номер
1,83	Железо / Iron	Fe	26
1,87	Свинец / Lead	Pb	82
1,88	Кобальт / Cobalt	Co	27
1,9	Медь / Copper	Cu	29
1,9	Рений / Rhenium	Re	75
1,9	Кремний / Silicon	Si	14
1,9	Технеций / Technetium	Tc	43
1,91	Никель / Nickel	Ni	28
1,93	Серебро / Silver	Ag	47
1,96	Олово / Tin	Sn	50
2,00	Ртуть / Mercury	Hg	80
2,01	Полоний / Polonium	Po	84
2,02	Висмут / Bismuth	Bi	83
2,04	Бор / Boron	B	5
2,05	Сурьма / Antimony	Sb	51
2,09	Фосфор / Phosphorus	P	15
2,10	Водород / Hydrogen	H	1
2,16	Молибден/Molybdenum	Mo	42
2,18	Мышьяк / Arsenic	As	33
2,2	Иридий / Iridium	Ir	77
2,2	Радон / Radon	Rn	86
2,2	Астат / Astatine	At	85
2,2	Рутений / Ruthenium	Ru	44
2,2	Палладий / Palladium	Pd	46
2,2	Осмий / Osmium	Os	76
2,28	Платина / Platinum	Pt	78
2,28	Родий / Rhodium	Rh	45
2,36	Вольфрам / Tungsten	W	74
2,54	Золото / Gold	Au	79

Вещество как предмет химии

Электроотрицательность (χ) по Полингу	Наименование русский/английский	Символ элемента	Атомный номер
2,55	Углерод / Carbon	C	6
2,55	Селен / Selenium	Se	34
2,58	Сера / Sulfur	S	16
2,6	Ксенон / Xenon	Xe	54
2,66	Йод / Iodine	I	53
2,96	Криптон / Krypton	Kr	36
3,04	Азот / Nitrogen	N	7
3,16	Хлор / Chlorine	Cl	17
3,44	Кислород / Oxygen	O	8
3,98	Фтор / Fluorine	F	9

Учебное издание

**НЕСТЕРОВ Алексей Анатольевич,
БАЯН Екатерина Михайловна**

ВЕЩЕСТВО КАК ПРЕДМЕТ ХИМИИ

Подписано в печать 29.12.2018 г.
Бумага офсетная. Формат 60×84^{1/16}. Усл. печ. лист. 9,53.
Уч. изд. л. 6,89. Заказ № 6889. Тираж 30 экз.

Издательство Южного федерального университета.

Отпечатано в отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции
Издательско-полиграфического комплекса КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, тел (863) 243-41-66.

