Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко, Н.И.Морозова

**Школа имени А.Н. Колмогорова**

# Общая и неорганическая химия

**Часть I**

Основные понятия, строение атома, химическая связь

Издание 2-е, переработанное и дополненное

МАКС ПРЕСС

Москва
2008

УДК 373:54
ББК 24.1я729
К66

**Рецензент: д.х.н. *Борщевский А.Я.***

**Коренев Ю.М., Овчаренко В.П., Морозова Н.И.**

К66 **Общая и неорганическая химия:** Часть I: Основные понятия, строение атома, химическая связь: Курс лекций. – 2-е изд., перераб. доп. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 80 с.

ISBN 978-5-317-02255-6

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, читаемого учащимся химико-биологического отделения Школы имени А.Н.Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ.

Пособие знакомит школьников специализированных химических классов с вопросами строения атома, молекул и природой химической связи. Каждая глава содержит решения задач по изложенному минимуму и комплект для самостоятельного решения.

Мелким шрифтом в пособии выделен дополнительный материал.

*Учебное пособие*

КОРЕНЕВ Юрий Михайлович
ОВЧАРЕНКО Валерий Павлович
МОРОЗОВА Наталья Игоревна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть I

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, СТРОЕНИЕ АТОМА, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Художественный и технический редактор
*Н.И. Морозова*

Напечатано с готового оригинал-макета
Издательство ООО “МАКС Пресс”
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.
Подписано к печати 20.02.2008 г.
Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л. 5,0. Тираж 200 экз. Заказ 068.
119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.
Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

**ISBN 978-5-317-02255-6**

© Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко, 1998
© Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко,
Н.И.Морозова – 2-е издание, 2008
© оформление Н.И.Морозова, 2008

Глава I

# Основные понятия и законы химии

## 1.1. Основные понятия и определения

Тысячелетия назад человек стал изготавливать орудия труда. Он научился обрабатывать камни; прикрепив заостренный камень к деревянной палке, сделал первый каменный топор. Но даже заостренный камень оставался камнем, дерево – деревом. Сами вещества при этом не менялись, а можно было изменить только форму предметов. Однако молния могла зажечь лес, дерево горело, и на месте пожара человек находил черную золу, сладкий сок мог прокиснуть и бродил. Люди заметили, что иногда природа веществ меняется. Сейчас мы знаем, что это – результат химических превращений.

> **Химия** – наука, изучающая строение веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава и (или) строения, и законы, по которым происходят эти превращения. Объектами химических исследований являются химические элементы и их комбинации, т.е. простые и сложные вещества.

Химия как наука существует недолго (около 400 лет). Однако химические знания и химическая практика (как ремесло) прослеживаются с древнейших времен – это выплавка металлов и стекла, получение красителей и косметических средств, выделка кож.

Одним из основных понятий химии и других естественных наук является *атом*. Этот термин имеет давнее происхождение; он насчитывает уже около 2500 лет. Впервые понятие атома зародилось в Древней Греции, примерно в V в. до н.э. Основоположниками атомистического учения были древнегреческие философы Левкипп[1] и его ученик Демокрит[2]. Именно они выдвинули идею о дискретном строении материи и ввели термин «атом». Демокрит определял атом как наименьшую, далее неделимую, частицу материи. По представлениям Левкиппа и Демокрита, видов атомов немного, а все разнообразие веществ, существующих в природе, объясняется тем, что разные виды атомов могут связываться между собой в различных соотношениях.

Учение Демокрита не получило широкого распространения, и в течение большого исторического периода в химии (а во времена средневековья –алхимии) господствовала теория Аристотеля (384 – 322 гг. до н. э.). Согласно учению Аристотеля, основными началами природы являются абстрактные «принципы»: холод, тепло, су-

---

[1] Левкипп – древнегреческий философ, основоположник атомистики. О жизни Левкиппа практически ничего не известно.

[2] Демокрит – древнегреческий философ-материалист, родился около 460 г. до н.э., умер около 370 г. до н.э.

хость и влажность, при комбинации которых образуются четыре основных «элемента-стихии»: земля, воздух, огонь и вода.

И только в начале XIX столетия английский ученый Джон Дальтон[3] возвращается к атомам как наименьшим частицам материи и вводит в науку этот термин. Этому предшествовали работы таких замечательных ученых, как Р. Бойль (в книге «Химик-скептик» он нанес сокрушительный удар по представлениям алхимиков), Дж. Пристли и К. В. Шееле (открытие кислорода), Г. Кавендиш (открытие водорода), А. Л. Лавуазье (попытка составить первую таблицу простых веществ), М. В. Ломоносов (основные положения атомно-молекулярного учения, закон сохранения массы), Ж. Л. Пруст (закон постоянства состава) и многие другие.

Открытия в области физики, сделанные в конце XIX – первой трети XX столетий, заставили ученых совершенно иначе смотреть на атомно-молекулярное учение. Оказалось, что атом обладает сложным строением и не является наименьшей частицей материи.

Здесь мы не будем приводить устаревшее определение этого понятия, а сразу дадим формулировку, базирующуюся на современных представлениях.

**Атом** (греч. ατομοζ – неделимый) – это наименьшая частица химического элемента, способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем его свойств. Атом представляет собой электронейтральную микросистему, состоящую из положительно заряженного ядра и соответствующего числа электронов.

**Химический элемент** – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химический элемент – это понятие, а не материальная частица. Это не атом, а совокупность атомов, характеризующихся определенным признаком – одинаковым зарядом ядра.

**Электрон** [др.-греч. ηλεκτρον «янтарь» (хорошо электризуется при трении)] – стабильная элементарная частица, несущая элементарный *отрицательный* заряд (равный $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл) и имеющая массу покоя, равную $9{,}109 \cdot 10^{-31}$ кг $= 5{,}486 \cdot 10^{-4}$ а. е. м.

В химии и в физике при решении многих задач заряд электрона принимают за $-1$, и заряды всех остальных частиц выражают в этих единицах. Электроны входят в состав атомов всех элементов.

[3] Джон Дальтон (6.09.1766–27.07.1844) – английский физик и химик, член Лондонского королевского общества. Разработал теорию газовых смесей, выдвинул и обосновал основные положения химической атомистики, ввел понятие атомного веса. Открыл закон кратных отношений. Составил первую таблицу относительных атомных весов, приняв за единицу атомный вес водорода. Предложил систему химических знаков.

**Протон** [греч. πρωτοσ «первый»] – элементарная частица, являющаяся составной частью ядер атомов всех химических элементов, обладающая массой покоя $m_p = 1{,}672 \cdot 10^{-27}$ кг = 1,007 а. е. м. 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 (Z) химического элемента.

**Нейтрон** [лат. neutrum «ни то, ни другое»] – электрически *нейтральная* элементарная частица с массой покоя, несколько превышающей массу покоя протона $m_n = 1{,}675 \cdot 10^{-27}$ кг = 1,009 а. е. м.

Наряду с протоном нейтрон входит в состав всех атомных ядер (за исключением ядра изотопа водорода $^1H$, представляющего собой один протон).

Обобщающее (групповое) название протонов и нейтронов – **нуклоны**.

***Таблица 1***

Некоторые характеристики элементарных частиц, входящих в состав атома

| Элементарная частица | Обозначение | Масса | | Электрический заряд | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | в единицах СИ (кг) | в а. е. м. | в Кл | в единицах заряда электрона |
| Электрон | $e^-$ | $9{,}109 \cdot 10^{-31}$ | $5{,}468 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ | –1 |
| Протон | $p$ | $1{,}672 \cdot 10^{-27}$ | 1,007 | $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ | 1 |
| Нейтрон | $n$ | $1{,}675 \cdot 10^{-27}$ | 1,009 | 0 | 0 |

**Массовое число** (A) – общее число нуклонов (протонов и нейтронов) в ядре.

$$\mathbf{A = Z + N,} \qquad \mathbf{(1.1)}$$

где A – массовое число, N – число нейтронов, Z – порядковый номер (число протонов)

**Нуклид** [лат. nucleus – ядро] – общее название атомного ядра, характеризующегося определенным числом протонов (Z) и нейтронов (N), т.е. величиной положительного заряда и массовым числом.

Для того чтобы указать химический элемент, достаточно назвать только одну величину – заряд ядра, т. е. порядковый номер элемента в Периодической системе. Для определения нуклида этого недостаточно, надо указать также и его массовое число.

Радиоактивные ядра называют радионуклидами.

**Изотопы** [греч. ισοζ «одинаковый» + τοποζ «место»] – нуклиды, имеющие одинаковое число протонов, но различающиеся массовыми числами.

Изотопы занимают одно и то же место в Периодической системе, это атомы одного и того же химического элемента. Например: $^{22}_{11}Na$, $^{23}_{11}Na$, $^{24}_{11}Na$ – изотопы натрия.

**Изобары** [греч. ιζο – равный + βαροσ – вес] – нуклиды, имеющие одинаковые массовые числа, но различное число протонов (т. е. относящиеся к различным химическим элементам).

Например: $^{90}Sr$, $^{90}Y$, $^{90}Zr$.

**Изотоны** – нуклиды с одинаковым числом нейтронов.

Например: $^{24}_{12}Mg$ (Z = 12, N = 12) и $^{23}_{11}Na$ (Z = 11, N = 12).

Довольно долго химики не делали четкого различия между атомами и молекулами простых веществ. В 1811 г. А. Авогадро[4] предложил гипотезу, которая позволяла однозначно определить эти понятия, однако современники ее не оценили, и она получила признание только в 1860 г., после состоявшегося в Карлсруэ (Германия) первого международного съезда химиков, когда молекула стала пониматься как мельчайшая частица вещества, участвующая в его химических превращениях. По мере развития естественных наук определение молекулы претерпело некоторые изменения.

**Молекула** [уменьшительное от лат. moles «масса»] – это наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию. Состоит из атомов одного или различных химических элементов и существует как единая динамическая система атомных ядер и электронов.

Атомы удерживаются в молекуле с помощью химических связей. Молекула имеет постоянный состав (качественный и количественный) и обладает совокупностью свойств, позволяющих отличить одну молекулу от других, в том числе от молекул того же состава (*изомеров*).

**Изомеры** – молекулы, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (одинаковую молекулярную формулу и, соответственно, одинаковую молекулярную массу), но различающиеся строением и, как следствие, свойствами.

---

[4] Лоренцо Романо Амедео Карло Авогадро ди Кваренья э ди Черрето (9.08.1776-9.07.1856) – итальянский физик и химик. Сформулировал закон Авогадро, опубликовал более 40 статей, относящихся к другим областям естествознания. Впервые дал электрохимическое толкование химическим процессам, расположил элементы в непрерывный электрохимический ряд, высказал новые идеи в области термохимии.

В случае одноатомных молекул (например, благородных газов) понятия атома и молекулы совпадают. Кроме атомов и молекул, существуют и другие структурные единицы: ионы и радикалы.

**Ион** [греч. ιον «идущий»] – электрически *заряженная* частица, образовавшаяся из атома (или группы атомов) в результате присоединения или потери электронов.

Положительно заряженные ионы называются **катионами** [греч. κατα «вниз» + ион], отрицательно заряженные – **анионами** [греч. ανα «вверх» + ион].

Ионы обозначают химическими символами с правым верхним индексом, указывающим знак и величину заряда в единицах заряда электрона. Например: $K^+$ – катион калия, $Fe^{2+}$ – катион железа, $NH_4^+$ – катион аммония, $Cl^-$ – анион хлора (хлорид-анион), $S^{2-}$ – анион серы (сульфид-анион), $SO_4^{2-}$ – сульфат-анион.

**Радикал** [лат. radicalis «коренной»] – частица (атом или группа атомов) с неспаренным электроном.

Парамагнитные молекулы, например, $O_2$, $NO$, $NO_2$, имеющие неспаренные электроны, не принято считать радикалами. Радикалы обладают высокой реакционной способностью. Если необходимо указать, что данная частица является радикалом, то около формулы ставят точку, которая обозначает наличие неспаренного электрона. Например: $H\cdot$ – радикал водорода, $Cl\cdot$ – радикал хлора, $\cdot CH_3$ – радикал метил.

**Простое вещество** – вещество, состоящее из атомов одного химического элемента.

Простое вещество – это форма существования химического элемента. Многие элементы могут существовать в виде нескольких простых веществ. Например, из атомов углерода образованы графит, алмаз, карбин, фуллерены; фосфор может существовать в нескольких видах, из которых наиболее известны белый, красный и черный; из атомов кислорода образуются два простых вещества – озон и кислород. Известно около 400 простых веществ.

**Аллотро́пия** [греч. αλλοσ «другой» + τροπε «поворот»] – способность химического элемента существовать в виде двух или нескольких простых веществ, отличающихся количеством атомов в молекуле (например, $O_2$ и $O_3$) или разной структурой кристаллических решеток (графит и алмаз), которые называются **аллотропными модификациями**.

**Полиморфизм** [греч. πολιμορφοσ «многообразный»] – способность твердых веществ существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и различными свойствами. Такие формы называются **полиморфными модификациями**.

Например, формуле $FeS_2$ соответствуют два вещества с различными кристаллическими структурами: пирит (кубическая кристаллическая решетка) и марказит (ромбическая кристаллическая решетка). Являются ли эти вещества аллотропными модификациями? Нет, это *полиморфные* модификации.

Аллотропия относится только к *простым* веществам и рассматривает как различие в составе их молекул, так и различие в строении кристаллических решеток. Если речь идет о различии в строении кристаллических решеток простых веществ, то понятия полиморфизм и аллотропия совпадают. Например, о графите и алмазе можно сказать, что это аллотропные модификации, а можно – полиморфные модификации.

### Виды аллотропии

#### 1. Образование нескольких видов молекул, содержащих различное число атомов

**Кислород** образует две аллотропные модификации: $O_2$ (кислород) и $O_3$ (озон). Они различаются как по физическим, так и по химическим свойствам.

Кислород $O_2$ – бесцветный газ, без запаха. Озон $O_3$ – газ голубого цвета с характерным запахом (даже свое название он получил от греч. ωζειν «пахнуть»). В жидком и твердом состояниях кислород окрашен в бледно-голубой цвет. Озон в жидком состоянии интенсивно окрашен в фиолетовый цвет, в твердом состоянии имеет черно-фиолетовую окраску. Кислород парамагнитен, озон диамагнитен.

***Таблица 2***

Физические свойства кислорода и озона

| | $T_{кипения}$, °C | $T_{плавления}$, °C | плотность, г/см$^3$ в жидком состоянии |
|---|---|---|---|
| $O_2$ | -182,8 | -218,2 | 1,140 |
| $O_3$ | -112 | -193 | 1,571 |

По химической активности кислород и озон резко различаются. Озон более реакционноспособен, чем кислород, и является более сильным окислителем. Несмотря на то, что кислород взаимодействует со многими веществами, эти реакции протекают, как правило, при повышенной температуре. Озон же реагирует в таких условиях, когда кислород остается «инертным», например:

$$O_3 + 2\,KI + H_2O = O_2 + I_2 + 2\,KOH$$
$$PbS + 2\,O_3 = PbSO_4 + O_2$$

Озон окисляет также ртуть и серебро до оксидов. Кислород в подобные реакции не вступает.

**Фосфор.** Хорошо описаны три аллотропные модификации фосфора: белый, красный и черный. Белый фосфор состоит из тетраэдрических молекул $P_4$. Красный и черный фосфор можно рассматривать как полимерные молекулы $P_n$. В твердом состоянии все три модификации отличаются строением кристаллических решеток и, соответственно, физическими свойствами.

***Таблица 3***

Физические свойства фосфора

| | $T_{кипения}$,°C | $T_{плавления}$,°C | плотность, г/см$^3$ в жидком состоянии |
|---|---|---|---|
| белый | 280 | 44 | 1,82 |
| красный | | 585-600 | 2,34 |
| черный | | | 2,69 |

Все аллотропные модификации фосфора также проявляют значительное различие и в химических свойствах. Белый фосфор – наиболее активная форма, а черный – наименее активная. Белый фосфор медленно окисляется на воздухе уже при обычной температуре (чем обусловлено его свечение), в то время как красный и черный устойчивы на воздухе и загораются только при нагревании (температуры самовоспламенения: красного фосфора 250°C, черного 400°C). Белый фосфор ядовит, черный и красный нетоксичны.

**2. Образование различных кристаллических решеток**

Этот случай аллотропии можно рассматривать также и как полиморфизм простых веществ.

**Углерод.** Для углерода известен целый ряд аллотропных модификаций: графит, алмаз, карбин (чаоит), поликумулен, фуллерены, нанотрубки и др.

Графит и алмаз образуют атомные кристаллические решетки, различающиеся строением. Эти два вещества резко отличаются по своим физическим свойствам: алмаз бесцветный, прозрачный, графит черно-серого цвета, непрозрачный; алмаз – самое твердое вещество, графит – мягкий; алмаз не проводит электрический ток, графит – проводник. При обычных условиях алмаз является метастабильной (менее устойчивой) формой. При нагревании алмаза ($t > 1000$°C) он переходит в графит. Возможен и переход графита в алмаз, протекающий при более высокой температуре и обязательно при очень высоком давлении.

Карбин и поликумулен представляют собой бесконечные цепи из атомов углерода.

Фуллерены – вещества молекулярного строения, молекулы которых напоминают футбольный мяч или мяч для регби. Состав молекул может быть различным ($C_{60}$, $C_{70}$ и др.).

**Олово.** Хорошо известны две аллотропные модификации олова – серое и белое.

Серое олово (α-форма) существует при температуре ниже 13,2°C, проявляет полупроводниковые свойства. Это очень хрупкое вещество с плотностью 5,846 г/см$^3$.

Белое олово (β-форма) устойчиво выше 13,2°C. По физическим свойствам – типичный металл серебристо-белого цвета, хорошо проводит тепло и электрический

ток, пластично, плотность 7,295 г/см$^3$. Выше 173°С β-олово переходит в другую модификацию – δ-олово, которое имеет другое строение кристаллической решетки и плотность 6,54 г/см$^3$.

Многие полиморфные (или аллотропные) модификации могут находиться в метастабильном состоянии, т. е. существовать продолжительное время при условиях, для них не характерных («в чужой области»). Например, белое олово может переохлаждаться и существовать при температуре ниже 13,2°С. Однако его состояние при этих условиях неустойчиво, поэтому механические повреждения, резкое сотрясение и т. п. могут вызвать мгновенный переход в α-форму. При переходе β-формы в α-форму значительно (на 25%) увеличивается удельный объем металла, который при этом рассыпается в белый порошок[5].

Для каждой аллотропной (или полиморфной) модификации существует определенный интервал температур и давлений, где эта модификация устойчива. Например, при температурах до 95,6°С устойчива ромбическая сера (α-форма), а при более высокой температуре – моноклинная (β-форма). Эти две аллотропные модификации также отличаются друг от друга строением кристаллических решеток.

**3. Изменение электронного строения атома**

Представляет интерес аллотропный переход для церия, протекающий под давлением $7 \cdot 10^5$ Па без изменения кристаллической решетки. Предполагают, что это связано с переходом *4f*-электрона на *5d*-подуровень, т.е. с изменением электронного строения атома церия. Аналогичные явления наблюдаются и для других лантаноидов.

**4. Орто- и пара-водород**

Интересной особенностью молекулярного водорода является наличие в смеси двух сортов молекул, которые отличаются взаимным направлением ядерного спина протонов. В орто-форме ($o$-$H_2$) спины ядер параллельны, у пара-водорода ($n$-$H_2$) ядерные спины антипараллельны. Возможен переход из одной формы в другую, который протекает очень медленно, но может быть ускорен введением катализаторов (веществ, обладающих парамагнитными свойствами, например, $O_2$, $NO_2$). При комнатной температуре в равновесной смеси содержится 75% $o$-$H_2$, а при температуре, близкой к абсолютному нулю, смесь практически содержит только $n$-$H_2$.

Формы молекулярного водорода различаются по термодинамическим свойствам. В химическом отношении поведение обеих модификаций практически тождественно.

**Сложное вещество**, или соединение – вещество, состоящее из атомов разных химических элементов.

Например: $H_2O$, $H_2SO_4$, NO.

[5] Это явление, получившее название «оловянная чума», стало одной из причин гибели антарктической экспедиции Скотта в 1912 г. Швы баков, в которых находилось жидкое топливо, были спаяны оловом, которое при низкой температуре перешло в α-форму. В результате все участники экспедиции погибли от холода и истощения.

**Изоморфизм** [греч. ιζο «равный, подобный» + μορφε – «форма»] – способность сходных по составу веществ образовывать смешанные кристаллы, в которых близкие по размеру атомы, ионы или атомные группировки случайным образом замещают друг друга.

Например, в кристаллах алюмокалиевых квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ ионы калия могут быть замещены ионами рубидия или аммония, а ионы $Al^{3+}$ ионами $Cr^{3+}$ или $Fe^{3+}$ без изменения кристаллической решетки. В этом случае говорят, что алюмокалиевые и алюморубидиевые квасцы изоморфны.

## 1.2. Количественные соотношения в химии

**Закон сохранения энергии:** Энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но отдельные ее виды могут переходить друг в друга по строго определенным эквивалентным соотношениям.

Так, если энергия химических связей в продуктах реакции больше, чем в реагентах, то освобожденная энергия выделяется в виде тепла, света, либо за счет нее производится работа (например, взрыв или движение поршня).

**Закон сохранения массы** в химических реакциях[6]: Масса всех веществ, вступивших в реакцию, равна массе всех продуктов реакции.

С точки зрения атомно-молекулярного учения закон сохранения массы объясняется так: в результате химических реакций атомы не исчезают и не возникают, а происходит их перегруппировка. Так как число атомов до реакции и после остается неизменным, то их общая масса также не изменяется.

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

В начале XX столетия (1905 г.) Альберт Эйнштейн показал эквивалентность массы и энергии:

$$E = mc^2, \qquad \textbf{(1.2)}$$

где $E$ – энергия, $m$ – масса, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме. Таким образом, закон сохранения массы и закон сохранения энергии должны быть объединены в общий закон: «закон сохранения массы-энергии».

Массы атомов и молекул очень малы, и использовать для численного выражения их величин общепринятую единицу измерения – килограмм – неудобно. Поэтому для выражения масс атомов и молекул используют другую единицу измерения – атомную единицу массы (а. е. м.).

---

[6] Открыт М. В. Ломоносовым в 1748 г. Михаил Васильевич Ломоносов (19.11.1711-15.04.1765) – русский ученый, академик Петербургской АН. Творческая деятельность Ломоносова отличается как исключительной широтой интересов, так и глубиной проникновения в тайны природы. Его исследования относятся к математике, физике, химии, наукам о Земле, астрономии. Ему принадлежит заслуга создания Московского университета (1755 г.), проект и учебная программа которого составлены им лично.

**Атомная единица массы** (а. е. м.) – единица измерения масс атомов, молекул и элементарных частиц. За атомную единицу массы принята 1/12 массы нуклида углерода $^{12}C$. Масса этого нуклида в единицах СИ равна $1{,}9927 \cdot 10^{-26}$ кг.

$$1\ \text{а. е. м.} = \frac{1}{12}\, m_c = \frac{1{,}9927 \cdot 10^{-26}}{12} = 1{,}6606 \cdot 10^{-27}\ \text{кг}.$$

**Относительная атомная масса $A_r$** (устаревший термин – атомный вес) – масса атома, выраженная в атомных единицах массы (а. е. м.).

Большинство природных химических элементов состоят из смеси изотопов. Поэтому относительная атомная масса элемента представляет собой среднее значение относительных атомных масс его изотопов с учетом их содержания в природной смеси в земных условиях. Именно эти значения атомных масс элементов и приведены в Периодической системе.

Например, кислород на Земле имеет три природных изотопа $^{16}O$, $^{17}O$ и $^{18}O$, их атомные массы и содержание в природной смеси приведены в таблице 4.

***Таблица 4***

Изотопный состав кислорода в природной смеси

| Изотоп | Содержание в природной смеси, $n_i$, мольн.% | Относительная атомная масса изотопа $A_{r,i}$, а. е. м. | Массовое число изотопа, $A$ |
|---|---|---|---|
| $^{16}O$ | 99,759 | 15,995 | 16 |
| $^{17}O$ | 0,037 | 16,999 | 17 |
| $^{18}O$ | 0,204 | 17,999 | 18 |

Среднее значение атомной массы с учетом вклада каждого изотопа вычисляется по следующей формуле:

$$A_r = \sum A_{r,i} \cdot n_i\ , \qquad \textbf{(1.3)}$$

где $A_{r,j}$ – атомные массы соответствующих изотопов, $n_i$ – их содержание в природной смеси (в мольных долях).

Используя данные, приведенные в таблице 4, определим относительную атомную массу кислорода:

$$A_r(\text{O}) = 15{,}995 \cdot 0{,}99759 + 16{,}999 \cdot 0{,}00037 + 17{,}999 \cdot 0{,}0024 = 15{,}999\ \text{а. е. м.}$$

Обратите внимание на то, что атомная масса и массовое число – совершенно различные понятия. Первое – *масса* атома, выраженная в а. е. м., а второе – *число* нуклонов в ядре. Атомная масса – дробная величина (имеет целое значение только для изотопа $^{12}C$, т.к. масса этого нуклида принята за эталон), а массовое число всегда целое. Для большинства элементов численно эти величины очень близки; например, для водорода атомная масса

равна 1,0078, а массовое число равно 1; для гелия атомная масса равна 4,0026, а массовое число – 4.

Относительные атомные массы имеют дробные значения по следующим причинам:

1) Большинство элементов, существующих в природе, представляют собой смесь нескольких изотопов, и атомная масса, приведенная в Периодической системе, является средней величиной, которая рассчитывается по приведенной выше формуле (1.3).

2) Даже для элементов, у которых существует только один стабильный изотоп (элементы-одиночки, например, $^{23}Na$), это значение будет дробным, т. к. масса нуклонов, выраженная в а. е. м., не является целым числом (см. табл. 1).

3) При образовании ядра часть массы нуклонов переходит в энергию в соответствии с уравнением (1.2).

При образовании любой связи всегда выделяется энергия, на что и расходуется часть массы связывающихся частиц. В случае образования химических связей эта величина очень мала, поэтому изменением массы здесь пренебрегают и считают, что масса образовавшейся частицы равна сумме масс частиц, участвующих в ее образовании. При образовании же ядра выделяется очень большая энергия, и «дефект массы» $\Delta m$ хорошо заметен.

**Дефект массы** – модуль разницы между массой объекта (атомного ядра, атома, молекулы и т.п.) и суммой масс частиц, его составляющих.

Так, при образовании одного ядра гелия $^{4}_{2}He$ массой $6{,}65\cdot10^{-27}$ кг из нуклонов выделяется $4{,}37\cdot10^{-12}$ Дж. При этом уменьшение массы $\Delta m = \frac{E}{c^2} = \frac{4{,}37\cdot10^{-12}}{(3\cdot10^8)^2} =$ $4{,}86\cdot10^{-29}$ кг, что составляет $\frac{4{,}86\cdot10^{-29}}{6{,}65\cdot10^{-27}}\cdot100 = 0{,}7\%$ от массы ядра – заметная величина.

При взрыве 1 кг нитроглицерина выделяется энергия $8\cdot10^6$ Дж. При этом масса продуктов реакции будет меньше массы исходных веществ на $\Delta m = \frac{E}{c^2} = \frac{8\cdot10^6}{(3\cdot10^8)^2} =$ $9\cdot10^{-11}$ кг. В процентах это составит всего лишь $\frac{9\cdot10^{-11}}{1}\cdot100 = 9\cdot10^{-9}\%$.

**Относительная молекулярная масса $M_r$ –** масса молекулы, выраженная в а. е. м. Масса молекулы практически равна сумме относительных атомных масс входящих в нее атомов.

Если же вещество состоит не из молекул, а, например, из ионов (NaCl), или является олигомером $[(H_2O)_n]$, то относительную молекулярную массу указывают для формульной единицы вещества. Под формульной единицей вещества следует понимать химический состав наименьшего количества данного вещества.

**Моль** – единица измерения количества вещества. **1 моль** – это такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов, радикалов), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода $^{12}C$, а именно:

$$\boldsymbol{N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}\ моль^{-1}}$$ – число Авогадро.

При использовании моля необходимо указывать, о количестве каких структурных единиц идет речь. Например, в 1 моле *молекул* кислорода $O_2$ содержится 2 моля *атомов* кислорода O.

**Молярная масса** вещества ***M*** равна отношению массы этого вещества *m* к его количеству ν:

$$M = \frac{m}{\nu}. \qquad \textbf{(1.4)}$$

Единица измерения молярной массы – г/моль. Фактически, молярная масса – это масса 1 моля вещества в граммах.

Обратите внимание на различие в понятиях: «молярная масса» и «молекулярная масса», похожих по звучанию, но относящихся к разному числу объектов: первое – это масса одного моля вещества (т. е. масса $6{,}022 \cdot 10^{23}$ молекул), а второе – масса одной молекулы (структурной единицы). Выражены они в разных единицах – г/моль и а. е. м., соответственно. Знак равенства между этими величинами ставить нельзя, они равны только численно.

**Закон постоянства состава**[7]**:** Каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав.

***Следствие***: состав химического соединения не зависит от способа его получения.

Вещества, состав которых подчиняется этому закону, получили название **дальтониды**. Вещества переменного состава называются **бертоллидами** (например, это оксиды переходных металлов).

**Закон кратных отношений**[8]**:** 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.

Проверим справедливость этого закона на примере оксидов азота:

---

[7] Открыт Ж.Л.Прустом в 1806 г. Жозеф Луи Пруст (16.09.1754-5.07.1826) – французский химик, член Парижской АН. Основное направление исследований – химический анализ неорганических соединений. Впервые ввел представление о гидроксидах, исследовал состав оксидов, хлоридов, сульфидов различных металлов.

[8] Открыт Джоном Дальтоном в 1804 г.

| оксид | $N_2O$ | NO | $N_2O_3$ | $NO_2$ | $N_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ν оксида, в котором содержится 28 г азота | 1 моль | 2 моль | 1 моль | 2 моль | 1 моль |
| ν(O) в данном ν(оксида) | 1 моль | 2 моль | 3 моль | 4 моль | 5 моль |
| *m*(O) в данном ν(оксида) | 16 г | 32 г | 48 г | 64 г | 80 г |

Найдем отношение масс кислорода: 16:32:48:64:80 = 1:2:3:4:5 - небольшие целые числа, что и требовалось доказать. Нетрудно заметить, что эти числа представляют собой ν(O), соединяющиеся с 28 г (т.е. 2 моль атомов) азота.

**Молярный объем вещества** при указанных условиях – отношение объема вещества при указанных условиях к количеству вещества (объем одного моля вещества):

$$V_m = \frac{V}{\nu} \qquad \textbf{(1.5)}$$

Например, при температуре 4°С плотность воды равна 1 г/мл. Найдем молярный объем воды при этой температуре. Возьмем 1 г воды. Его объем составит 1 мл, а количество воды в нем $\nu(H_2O) = \frac{m}{M} = \frac{1}{18}$ моля.

$$V_m = \frac{1}{1/18} = 18 \text{ мл/моль.}$$

**Закон Авогадро**[9]**:** В равных объемах различных идеальных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

***Следствия из закона Авогадро:***

**1°.** 1 моль любого идеального газа при одинаковых условиях (температуре и давлении) занимает один и тот же объем.

При нормальных условиях молярный объем любого идеального газа равен 22,4 л/моль.

**Нормальные условия (н.у.):**
- температура $t = T = 273$ К (0°С)
- давление $p = 101325$ Па = 101,325 кПа = 1 атм = 760 мм рт. ст.

**2°.** Плотности идеальных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) прямо пропорциональны их молярным массам:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\nu M}{V} = const \cdot M, \qquad \textbf{(1.6)}$$

[9] Открыт А.Авогадро в 1811 г.

т. к. из закона Авогадро следует, что при одинаковых условиях ($p$ и $t$) для любых идеальных газов отношение $\nu / V = const$.

Для газов вводят понятие относительной плотности одного газа по другому. ***D*$_A$(X) – относительная плотность газа X по газу A**:

$$D_A(X) = \frac{\rho_X}{\rho_A} = \frac{M_X}{M_A} \quad \text{при} \quad p_X = p_A \ \text{ и } \ t_X = t_A. \qquad \textbf{(1.7)}$$

Количество вещества ν однозначно связано с массой, числом структурных единиц и объемом (если это газ или пары) вещества. Эта величина используются в большинстве химических расчетов.

$N = \nu \cdot N_A$ ⇔ $\nu$ ⇔ $m = \nu \cdot M$

$\nu$ ⇕ $V_{газа}$

$$\begin{cases} V = 22{,}4\text{л} \cdot \nu \ (\text{при н. у} \\ V = \dfrac{\nu \cdot R \cdot T}{P} \end{cases} \qquad \textbf{(1.8)}$$

***R* – универсальная газовая постоянная**, равная 8,314 $\dfrac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$

**Массовая доля $\omega_A$** компонента A в системе – отношение его массы к массе всей системы (часто эту величину выражают в %):

$$\omega_A = \frac{m_A}{m} \ (\times 100\%) \qquad \textbf{(1.9)}$$

Чтобы избежать досадных технических ошибок, рекомендуем при проведении расчетов сразу же проценты перевести в доли.

**Объемная доля $\varphi_A$** компонента A – отношение объема компонента к объему всей системы:

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_{системы}} \qquad \textbf{(1.10)}$$

**Мольная доля $\chi_A$** компонента – отношение количества вещества (моль) компонента A к сумме молей всех компонентов ($\nu_i$) системы:

$$\chi_A = \frac{\nu_A}{\sum_i \nu_i} \qquad \textbf{(1.11)}$$

## 1.3. Химические символы и формулы

В химии, как и в каждой науке, есть своя система условных знаков, знание которой необходимо для понимания этого предмета. Химическая символика – это своеобразный алфавит, с помощью которого записывают «слова» – формулы соединений и «фразы» – уравнения химических реакций, в той или иной мере отражающие реально происходящие процессы.

Еще в средневековье известные тогда химические элементы обозначали условными символами, такими же, какие использовали для обозначения небесных тел. Дело в том, что, по представлениям алхимиков, каждому из известных в то время элементов соответствовало свое небесное тело. Считалось, что металлы образуются в земле из ртути и серы под влиянием различных небесных тел.

Некоторые представления алхимиков отражены в стихотворной форме:

Семь металлов создал свет –
По числу семи планет.
Дал нам космос на добро:
Медь, железо, серебро,
Злато, олово, свинец,
Сын мой, сера – их отец.
И спеши, мой сын, узнать:
Всем им ртуть – родная мать.

Обозначения небесных тел и «соответствующих» им химических элементов, принятые в средние века, представлены в таблице 5.

***Таблица 5***

Символы химических элементов, принятые в средние века

| **Элемент** | Золото | Серебро | Железо | Медь | Ртуть | Свинец | Олово |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Небесное тело** | Солнце | Луна | Марс | Венера | Меркурий | Сатурн | Юпитер |
| **Символ** | ☉ | ☽ | ♂ | ♀ | ☿ | ♄ | ♃ |

Безусловно, такие символы для обозначения химических элементов были не очень удобны. Более того, к 1800 году было известно около 34 химических элементов (правда, некоторые еще не были выделены как простые вещества, а были известны преимущественно в виде оксидов), и использование подобной символики стало невозможным.

Д. Дальтон предложил другие обозначения химических элементов, ниже приведены некоторые примеры этой символики:

***Таблица 6***

Символы химических элементов, предложенные Д. Дальтоном

| водо-род | азот | угле-род | кис-лород | сера | фосфор | желе-зо | медь | сви-нец |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| • | | | | | | I | C | L |

Как видно из этих примеров, в некоторых случаях Дальтон использовал начальные буквы английских названий элементов (например: железо – *Iron*, медь – *Copper*, свинец – *Lead*), обведенные кружком.

Известный шведский химик XIX столетия Йенс Якоб Берцелиус[10], внесший большой вклад в разработку атомистической теории Дальтона, предложил совершенно новую символику для обозначения химических элементов. Он решил, что каждому химическому элементу должен соответствовать свой особый знак, который был бы одновременно и символом химического элемента, и обозначением одного атома этого элемента. В качестве такого символа было предложено использовать начальную букву латинского названия элемента (например: водород – *Hydrogenium* – символ H, сера – *Sulfur* – S и т. п.). В тех случаях, когда названия двух элементов начинаются с одной и той же буквы, добавляется вторая буква, входящая в название этого элемента, например: C – углерод, Cu – медь, Cd – кадмий. Так появились символы химических элементов, которыми пользуются во всем мире и поныне.

Название каждого химического элемента имеет свою историю. Некоторые элементы (например, железо, золото, свинец) известны с глубокой древности, и их названия имеют историческое происхождение. В основу названий элементов, открытых за последние 300 лет, были положены различные принципы: по минералу, из которого впервые был выделен этот элемент, например, *бериллий* (минерал берилл); по названию страны или города – родины первооткрывателя, например, *германий* (немецкий химик К. Винклер назвал его в честь Германии); по некоторым свойствам, например, *хлор* (от греч. χλωροσ «зеленый»), *фосфор* (от греч. φωσ «свет», φερω «несу»). Многие химические элементы, полученные искусственным путем, названы в честь известных ученых, например, *менделевий, эйнштейний*.

Если символ химического элемента мысленно вписать в квадрат, то углы этого квадрата используют при необходимости, для дополнительной информации:

массовое число изотопа A — заряд иона

**Э**

порядковый номер элемента (заряд ядра Z) — число атомов элемента в соединении (индекс)

[10] Йенс Якоб Берцелиус (20.08.1779-7.08.1848) – шведский химик, член Королевской шведской АН, ее президент. Научные исследования охватывают все главные проблемы общей химии первой половины XIX в.

С помощью химических символов элементов записывают химические формулы веществ. Например, формула серной кислоты $H_2SO_4$ показывает, что молекула этого соединения состоит из двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода. Используя химические формулы веществ, записывают уравнения химических реакций, например:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

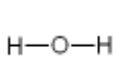
В левую часть уравнения записывают формулы веществ, вступивших в химическую реакцию (**исходные вещества**), а в правую – формулы веществ, образовавшихся в результате реакции (**продукты реакции**). Число атомов каждого элемента в левой части уравнения должно быть равно числу атомов этого элемента в правой части (на основании закона сохранения массы веществ).

Любая химическая формула – это условная запись, которая несет определенную информацию о данном веществе. В зависимости от того, какую информацию хотят сообщить, пользуются различными формулами.

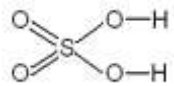
**1°. Молекулярная формула** (или **брутто-формула**) отражает только качественный и количественный состав соединения, т. е. показывает, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав данного вещества, и ничего не говорит о его строении, например:

| $H_2O$ | $CH_4$ | $C_2H_4$ | $NH_3$ |
|---|---|---|---|
| вода | метан | этилен | аммиак |

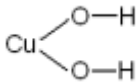
**2°. Графическая формула** (ее ошибочно часто называют структурной формулой) дает дополнительную информацию: кроме качественного и количественного состава, она показывает, в какой последовательности атомы связаны друг с другом, а также указывает кратности связей (простая, двойная, тройная):



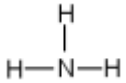
вода



серная кислота



гидроксид меди (II)

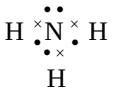


аммиак

Однако эти формулы не отражают относительное расположение атомов в пространстве, т. е. ничего не говорят о структуре молекул.

**3°. Электронная формула** несет дополнительную информацию по сравнению с графической (хотя, по сути, очень на нее похожа). Она показывает, какие из валентных электронов участвуют в образовании связей, а также наличие неспаренных электронов и неподеленных электронных пар:

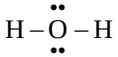
вода



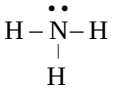
аммиак

**4°. Структурная формула** изображается в масштабе, в соответствующей проекции, дающей объемное представление о молекуле, и показывает относительное расположение атомов в пространстве. При необходимости к структурным формулам прилагаются таблицы, в которых указывают длины связей (расстояния между центрами атомов) и валентные углы (углы между связями).

**5°.** Возможно использование и других вариантов формул для передачи соответствующей информации о молекуле или облегчающих восприятие информации. Например, можно изобразить наличие неподеленной электронной пары или свободной орбитали (□):



вода



аммиак

□$BF_3$

трифторид бора

### После прочтения главы 1 Вы должны знать, что…

Вещества состоят из молекул и атомов, а атомы – из элементарных частиц. Вещества бывают простые и сложные. Вещества одного и того же состава могут различаться взаимным расположением атомов в молекуле (изомерия) и кристаллическими решетками (полиморфизм).

Состав и строение веществ передают формулами. Используются молекулярные, графические, электронные, структурные формулы.

Единица количества вещества – моль ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ частиц). Объем 1 моля идеального газа при н.у. равен 22,4 л. Молярный объем и молярная масса широко используются при решении задач.

Состав смесей выражается в долях (массовая, объемная, мольная).

### Задачи с разбором

***1.*** *Какова масса 1 молекулы NaOH?*

Рассчитаем сначала молекулярную массу NaOH в единицах а. е. м., исходя из значений атомных масс натрия, кислорода и водорода.

$$M_r(\mathrm{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ а. е. м.}$$

А теперь переведем в единицы СИ:

$$40 \cdot 1{,}6606 \cdot 10^{-27} = 6{,}64 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

*Ответ*: $6{,}64 \cdot 10^{-26}$ кг.

***2.*** *Какая энергия выделяется при образовании а) атома: б) 1 моля атомов гелия из элементарных частиц?*

а) Атомная масса гелия 4,0026 а. е. м. Рассчитаем суммарную массу элементарных частиц, составляющих гелий:

$$2m_p + 2m_n + 2m_e = 2(1{,}007 + 1{,}009 + 5{,}5 \cdot 10^{-4}) = 4{,}0331 \text{ а. е. м.}$$

Дефект массы составляет

$$4{,}0331 - 4{,}0026 = 3{,}05 \cdot 10^{-2} \text{ а. е. м.}$$

или

$$3{,}05 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}6606 \cdot 10^{-27} = 5{,}1 \cdot 10^{-29} \text{ кг.}$$

$$E = \Delta mc^2 = 5{,}1 \cdot 10^{-29} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 4{,}6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж.}$$

б) В 1 моле содержится $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ атомов гелия. Чтобы узнать, какая энергия выделится при образовании 1 моля гелия из элементарных частиц, умножим энергию, выделившуюся при образовании 1 атома, на это число:

$$E = 4{,}6 \cdot 10^{-13} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 2{,}76 \cdot 10^{11} \text{ Дж} = 2{,}76 \cdot 10^{8} \text{ кДж.}$$

Заметим, что это огромная величина, несравнимая с энергетическими эффектами химических процессов.

*Ответ*: а) $4{,}6 \cdot 10^{-13}$ Дж; б) $2{,}76 \cdot 10^{8}$ кДж.

***3.*** *Сколько молекул водорода содержится в 1 г водорода?*

Найдем сначала количество вещества $H_2$ в 1 г.

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{1}{2} = 0{,}5 \text{ моль.}$$

Число частиц связано с количеством вещества через число Авогадро:

$$N = \nu \cdot N_A = 0{,}5 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 3{,}01 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

*Ответ*: $3{,}01 \cdot 10^{23}$ молекул.

***4.*** *Сколько атомов водорода содержится в 1 л водорода при н.у.?*

Т. к. 1 моль любого идеального газа занимает при н. у. 22,4 л, то в 1 л водорода (мы можем считать его приближенно идеальным газом) будет содержаться $\frac{1}{22{,}4} = 0{,}045$ моль молекул водорода. Каждая молекула водорода состоит из двух атомов, значит, количество атомов в два раза больше: $2 \cdot 0{,}045 = 0{,}09$ моль. Чтобы найти, сколько атомов находится в этом количестве вещества, умножим его на число Авогадро:

$$0{,}09 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} = 5{,}4 \cdot 10^{22} \text{ штук.}$$

*Ответ*: $5{,}4 \cdot 10^{22}$ атомов.

***5.*** *Плотность газовой смеси гелия и аргона по водороду равна 8. Найти содержание аргона и гелия в смеси.*

$$\overline{M}(смеси) = M(H_2) \cdot D_{H_2}(смеси) = 2 \cdot 8 = 16 \text{ г/моль.}$$

С другой стороны:

$$\overline{M}\ (смеси) = M(\text{He}) \cdot \chi(\text{He}) + M(\text{Ar}) \cdot \chi(\text{Ar}).$$

Сумма процентов или долей всегда равна 1:

$$\chi(He) + \chi(Ar) = 1.$$

Примем $\chi(He) = x$, тогда $\chi(Ar) = 1-x$. Подставим все числа и неизвестные в выражение для средней молярной массы смеси:

$$16 = 4x + 20(1-x)$$

Отсюда $x = 0{,}25$, $1-x = 0{,}75$.

*Ответ*: мольная (или объемная) доля гелия 0,25, мольная (или объемная) доля аргона 0,75.

***6.*** *Смешали 11,2 л хлора и 22,4 л водорода. Найдите объемные доли газов в смеси после прохождения реакции.*

Протекает реакция

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Так как объемы газов пропорциональны их количествам веществ, то 1 объем водорода будет реагировать с 1 объемом хлора, при этом образуются 2 объема хлороводорода. Хлор в недостатке, он прореагирует полностью; 11,2 л водорода вступит в реакцию и еще 11,2 л останется. Хлороводорода получится $2 \cdot 11{,}2 = 22{,}4$ л.

Суммарный объем системы $11{,}2 + 22{,}4 = 33{,}6$ л. Объемные доли:

$$\varphi(H_2) = \frac{11{,}2}{33{,}6} = 0{,}33\ (33\%),$$

$$\varphi(HCl) = \frac{22{,}4}{33{,}6} = 0{,}67\ (67\%).$$

*Ответ*: Объемная доля водорода 33%, хлороводорода 67%.

***7.*** *В баллоне содержится 7 кг хлора. Какой объем займет этот газ при н.у.?*

Воспользуемся значением молярного объема идеального газа при н.у. $V_m = 22{,}4$ л/моль.

$\nu = \dfrac{V}{V_m}$, с другой стороны, $\nu = \dfrac{m}{M}$. Отсюда найдем количество вещества хлора по его массе:

$$\nu = \frac{7}{71} \approx 0{,}1 \text{ кмоль}.$$

Далее выразим объем через количество вещества и молярный объем:

$$V = \nu \cdot V_m = 0{,}1 \cdot 22{,}4 = 2{,}24 \text{ м}^3.$$

*Ответ*: хлор займет при н.у. 2,24 м$^3$.

***8.*** *Неизвестный газ имеет плотность по воздуху 1,59. Что это за газ?*

Рассчитаем молярную массу газа, пользуясь формулой для относительной плотности газов:

$$D_{воздух}(X) = \frac{M(X)}{M(воздух)} \Rightarrow$$

$$M(X) = M(воздух) \cdot D_{воздух}(X) = 29 \cdot 1{,}59 = 46{,}1 \approx 46 \text{ г/моль.}$$

Этой молярной массе соответствуют $NO_2$ (диоксид азота), $C_2H_6O$ (пары этилового спирта или диметиловый эфир), $C_3H_6D_2$ и $C_3H_7T$ (пропан, содержащий изотопы водорода – дейтерий и тритий). Такие задачи часто имеют не единственный ответ.

*Ответ*: $NO_2$, $C_2H_6O$, $C_3H_6D_2$, $C_3H_7T$.

***9.*** *3,4 г газа при н.у. занимают 2,24 л. Что это за газ?*

$$\nu = \frac{V}{V_m} = \frac{2{,}24}{22{,}4} = 0{,}1 \text{ моль.}$$

$$\nu = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{\nu} = \frac{3{,}4}{0{,}1} = 34 \text{ г/моль.}$$

Этой молярной массе соответствуют $H_2S$ (сероводород), $PH_3$ (фосфин), $SiH_2D_2$ и $SiH_3T$ (силан, содержащий дейтерий и тритий).

*Ответ*: $H_2S$, $PH_3$, $SiH_2D_2$, $SiH_3T$.

***10.*** *3,4 г газа находятся в сосуде объемом 2,24 л под давлением 1,36 атм при температуре 400К. Что это за газ?*

Условия не являются нормальными, поэтому следует воспользоваться уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M} RT \cdot$$

Выразим отсюда молярную массу, переведя все величины в ед. СИ:

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-3} \text{кг} \cdot 8{,}31 \cdot 400\text{К}}{1{,}36 \cdot 101{,}3 \cdot 10^3 \text{Па} \cdot 2{,}24 \cdot 10^{-3} \text{м}^3} =$$

$$= 36{,}5 \cdot 10^3 \text{ кг/моль} = 36{,}5 \text{ г/моль.}$$

Этой молярной массе соответствует HCl (хлороводород).

*Ответ*: HCl.

Обратите внимание, что в двух последних задачах массы газов и их объемы одинаковы. Различаются только условия. Условия (температура, давление) очень важны для расчетов.

***11.*** *Соединение углерода с водородом содержит 75% углерода по массе. Найдите формулу этого соединения.*

Напишем формулу в общем виде: $C_xH_y$. Масса углерода в молекуле этого вещества пропорциональна 12x, водорода - y. Т.к. массовая доля углерода 75%, получаем: 12x:y = 75:25, отсюда x:y = 6,25:25 = 1:4. Искомая формула $CH_4$.

***12.*** *При хлорировании 5,6 г железа получилось 16,25 г хлорида. Установите формулу хлорида железа.*

Поскольку протекает реакция, запишем сначала ее уравнение:

$$Fe + \frac{x}{2}Cl_2 = FeCl_x$$

Согласно уравнению реакции, из 1 моля железа образуется 1 моль хлорида: $\nu(Fe) = \nu(FeCl_x)$.

$$\nu(Fe) = \frac{m}{M} = \frac{5{,}6}{56} = 0{,}1 \text{ моль} \Rightarrow \nu(FeCl_x) = 0{,}1 \text{ моль}.$$

$$M(FeCl_x) = \frac{M}{\nu} = \frac{16{,}25}{0{,}1} = 162{,}5 \text{ г/моль}.$$

С другой стороны, $M(FeCl_x) = 56 + 35{,}5x = 162{,}5$.

Отсюда x = 3, и формула хлорида $FeCl_3$.

*Ответ*: $FeCl_3$.

***13.*** *A г CaO растворили в избытке воды массой B г. Выразите массовую долю вещества в полученном растворе.*

Для решения этой задачи необходимо помнить, что при растворении оксида кальция в воде происходит реакция:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2,$$

поэтому растворенным веществом будет гидроксид кальция.

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \ (\times 100\%).$$

Массу вещества найдем по уравнению реакции:

$$m(Ca(OH)_2) = M(Ca(OH)_2) \cdot \frac{m(CaO)}{M(CaO)} = 74 \cdot \frac{A}{56} = 1{,}32A.$$

Масса раствора складывается из массы веществ, образовавших этот раствор (поскольку в результате реакции не выпадает осадок и не выделяется газ, ничего вычитать не требуется):

$$m_{\text{р-ра}} = A + B.$$

Таким образом,

$$\omega = \frac{1{,}32A}{A + B} \ (\times 100\%).$$

***14.*** *В сплаве содержится 40 % K и 60 % Na по массе. Найдите мольные доли компонентов.*

$M(K) = 39$ г/моль, $M(Na) = 23$ г/моль. Если в 100 г сплава содержится 40 г K, то это составляет $40/39 = 1{,}03$ моль. 60 г натрия – это $60/23 = 2{,}61$ моль. Общее количество вещества в 100 г сплава $1{,}03 + 2{,}61 = 3{,}64$ моль. Отсюда мольные доли:

$$\chi(K) = 1{,}03/3{,}64 = 0{,}28 \ (28\%),$$

$$\chi(Na) = 2{,}61/3{,}64 = 0{,}72 \ (72\%).$$

*Ответ*: мольная доля калия 28%, натрия 72%.

## Задачи для самостоятельного решения

**1.** Суммарный заряд какого количества электронов составляет 1 Кл? Какова масса 1 моль электронов?

**2.** Сколько атомов содержится в: а) 4,6 кг Na; б) 3,36 $м^3$ Xe; в) 49 г $H_2SO_4$; г) 44,8 л $C_2H_6$?

**3.** Сколько атомов водорода содержится в 3 л воды а) при 20°С и 1 атм; б) при 150°С и 1 атм?

**4.** Какая энергия выделится при образовании из элементарных частиц 1 моль нуклидов $^{16}O$?

**5.** Какую массу имеют: а) 3 л водорода при н.у.; б) 5 $м^3$ $CO_2$ при н.у.; в) 10 л неона при -100°С и под давлением 0,01 атм; г) 1 $м^3$ $UF_6$ при 400°С и под давлением 2 атм?

**6.** 1,9 г газа при н.у. занимают объем 1,12 л. Что это за газ?

**7.** 26 г газа при н.у. занимают объем 4,48 л. Что это за газ?

**8.** В соединении азота с водородом содержится 87,5% азота по массе. Найдите формулу этого соединения.

**9.** Из 5,5 г марганца получено 8,7 г оксида. Установите формулу оксида марганца.

**10.** 46,4 г оксида железа восстановили водородом. При этом было получено 33,6 г железа. Установите формулу исходного оксида железа.

**11.** Некий газ имеет плотность по водороду 8,5. Что это за газ?

**12.** Неизвестный газ имеет плотность по гелию 20,25. Что это за газ?

**13.** Неизвестный газ имеет плотность по фтору 1,16. Что это за газ?

**14.** Найдите среднюю молярную массу газовой смеси для синтеза аммиака (3 части водорода на 1 часть азота).

**15.** Найдите среднюю молярную массу природного газа, состав которого:

| газ | содержание, объемн.% |
|---|---|
| метан $CH_4$ | 85 |
| этан $C_2H_6$ | 4 |
| пропан $C_3H_8$ | 1,5 |
| бутан $C_4H_{10}$ | 1 |
| пентан $C_5H_{12}$ | 0,5 |
| азот $N_2$ | 8 |

**16.** Плотность смеси сероводорода и селеноводорода по воздуху равна 2. Найдите содержание компонентов в объемных %.

**17.** Плотность смеси оксидов азота NO и $NO_2$ по водороду составляет 20. Найдите содержание компонентов в объемных %.

**18.** В избытке воды объемом 1 л растворили *x* г калия. Какова массовая доля вещества в полученном растворе?

**19.** 16,8 л хлороводорода и 5,6 л бромоводорода растворили в 100 мл воды. Найдите массовые доли веществ в растворе.

**20.** При 2000°С степень термической диссоциации (т. е. мольная доля молекул, распавшихся под действием тепла) воды составляет около 2%. Рассчитайте мольные и объемные доли всех компонентов в равновесной смеси при этой температуре.

**21.** Рассчитайте массовую долю спирта в водном растворе с объемной долей 40%, если плотность спирта (при 20°С) 0,79 г/мл.

**22.** Слили два раствора: 10 г 20% хлорида бария и 20 г 10% сульфата калия. Найдите массовые доли всех растворенных веществ.

**23.** Изобразите графические формулы азота, оксида железа (III), фосфорной кислоты, сульфата алюминия, дихромовой кислоты.

**24*.** Какой станет средняя молярная масса смеси из задачи 14, если синтез аммиака пройдет на 15%?

**25*.** Сколько л кислорода надо добавить к 44,8 л смеси из задачи 17, чтобы плотность смеси по водороду стала равной 22? Сколько ответов имеет эта задача?

**26*.** Газ из задачи 7 провзаимодействовал с газом из задачи 6. Каков состав конечной газовой смеси и какова ее плотность по углекислому газу?

**27*.** В каком объемном соотношении надо смешать газы из задачи 13 и из задачи 12, чтобы получить смесь с плотностью по аргону 1,5?

Глава II

# Строение атома

## 2.1. Ранние модели атома

Изучение прохождения электрического тока через различные среды (газы, растворы, расплавы), проводившееся в прошлом столетии, дало первые экспериментальные факты, натолкнувшие на мысль о сложном строении атома.

В 30-х годах XIX века Майкл Фарадей[11] установил, что электрохимические процессы характеризуются определенными соотношениями, которые указывают на то, что электрические заряды, так же как и материя, имеют дискретный характер, и существует некий минимальный заряд.

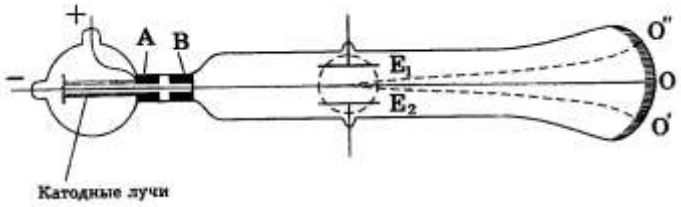



**Рис. 1.** Газоразрядная трубка.

Эксперименты с газоразрядными трубками, проведенные во второй половине прошлого века, показали, что в состав атомов должны входить отрицательно заряженные частицы, которые впоследствии были названы электронами[12]. Эти опыты с разреженными газами имели достаточно простое оформление. В стеклянную трубку впаивали два электрода, затем трубку вакуумировали до давления примерно 10 мм рт. ст. (0,013 Па). На электроды подавали высокое напряжение (несколько киловольт) и по свечению стенок трубки и остаточных газов наблюдали поток частиц, которые перемещались от отрицательного электрода к положительному. Если на пу-

[11] Майкл Фарадей (22.09.1791–25.08.1867) – английский физик, автор работ по электричеству и магнетизму. Установил законы электролиза, открыл диамагнетизм и парамагнетизм, изобрел вольтметр, ввел понятие о поле. Проделал путь от разносчика газет до профессора химии Королевского института.

[12] Электрон был первой из открытых элементарных частиц. В 1874 г. Дж. Дж. Стоней предположил, что электрический ток представляет собой поток отрицательно заряженных частиц, названных им электронами. Однако приоритет открытия электрона почти повсеместно признается за Дж. Дж. Томсоном, который экспериментально доказал наличие электрона и определил отношение его заряда к массе.

ти этого пучка устанавливали какое-либо препятствие, например, вертушку, то она начинала вращаться, указывая, что частицы имеют конечную массу. Если газоразрядную трубку помещали между пластинами плоского конденсатора, то поток частиц отклонялся к одной из них, а именно к той, которая заряжена положительно, что говорило об отрицательном заряде частиц.

В 1896 году Анри Беккерель[13], работая с соединениями урана, открыл явление радиоактивности – самопроизвольного распада атомов одного элемента и превращения их в атомы другого химического элемента. При этом было обнаружено, что такие превращения сопровождаются испусканием невидимых глазом излучений.

Несколько позже супруги Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри[14] обнаружили, что невидимое излучение испускают не только соединения урана, но и другие вещества. В результате кропотливой работы ими были открыты два новых химических элемента, которые были названы «радий» и «полоний».

В 1899 г. Резерфорд[15] обнаружил, что радиоактивные элементы испускают два вида излучений, которые он назвал $\alpha$- и $\beta$-лучи. $\alpha$-излучение представляет собой поток ядер атомов гелия и, соответственно, $\alpha$-частицы имеют массу 4 а. е. м. и электрический заряд +2. $\beta$-лучи – это поток электронов. Позже было установлено, что радиоактивные вещества могут испускать также $\gamma$-лучи – электромагнитное излучение с очень короткой длиной волны[16].

Все эти экспериментальные факты говорили о том, что атом имеет сложное строение и в его состав должны входить электроны. А т. к. атом в целом является электронейтральной частицей, то отрицательный заряд электронов должен компенсироваться положительным зарядом.

---

[13] Антуан Анри Беккерель (15.12.1852 – 25.08.1908) – французский физик, член Парижской Академии наук, в 1908 году был ее президентом. Основные его работы посвящены оптике и радиоактивности. За открытие явления естественной радиоактивности урана в 1903 году удостоен Нобелевской премии.

[14] Мария Склодовская-Кюри (07.11.1867 – 04.07.1934) и Пьер Кюри (15.05.1859 – 19.04.1906) – знаменитые супруги, лауреаты Нобелевской премии по физике 1903 г. Пьер Кюри начал свою научную деятельность с физики кристаллов, но, встретив Марию, которая в то время приступила к изучению радиоактивности, поддержал ее исследования. Кюри открыли полоний и радий, выделили чистый препарат хлорида радия. После трагической гибели Пьера Мария продолжала работу в области радиохимии и медицинского применения радиологии. В 1911 г. она получила Нобелевскую премию по химии.

[15] Эрнест Резерфорд (30.08.1871 – 19.10.1937) – английский физик, лауреат Нобелевской премии 1908 г. Показал, что уран испускает два вида лучей, и назвал их альфа- и бета-лучами. Совместно с Ф. Содди разработал основные положения теории радиоактивного распада, ввел понятие «период полураспада». Предложил планетарную модель атома. Впервые осуществил искусственное превращение элементов (1919 г.).

[16] Впоследствии были открыты и другие типы радиоактивного распада: $\beta^+$-распад (испускание позитронов), электронный захват (захват ядром орбитального электрона), испускание запаздывающих нейтронов, спонтанное деление ядер, а в 1961 г. под руководством академика Флерова – протонный распад.

Около 1900 г. Дж. Дж. Томсон[17] предлагает первую модель атома, согласно которой положительный заряд равномерно заполняет весь объем атома, а отрицательный, представленный электронами, вкраплен в эту положительно заряженную сферу. Эта модель получила название **«пудинг Томсона»**. Все полученные к тому времени экспериментальные данные модель объяснить не могла. Она в какой-то мере объясняла опыты Фарадея и эксперименты с газоразрядными трубками, но не могла ответить на самый главный вопрос: как вообще может существовать такая система электрических зарядов?[18] Несмотря на это, ученые некоторое время пользовались моделью Томсона.

В 1910 г. студенты Резерфорда Ханс Гейгер и Эрнест Марсден проводили эксперименты по бомбардировке α-частицами тонких металлических пластинок. Они обнаружили, что большинство α-частиц проходят через фольгу, не изменяя своей траектории. И это было неудивительно, если принять правильность модели атома Томсона.

Удивительным было как раз то, что некоторые частицы отклонялись от первоначальной траектории и к всеобщему удивлению примерно 1 из 20 000 α-частиц отклонялась на угол близкий к 180°, т. е. отскакивала обратно (см. рис. 2).

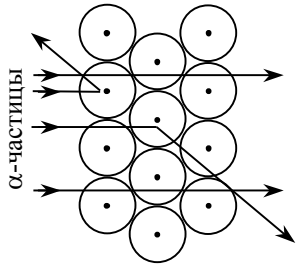



**Рис. 2.** Опыт по прохождению α-частиц через вещество.

Из результатов этого эксперимента можно было сделать следующие выводы:

1) в атоме есть некоторое «препятствие», которое было названо ядром;

2) ядро имеет положительный заряд (иначе положительно заряженные α-частицы не отражались бы назад);

3) ядро имеет очень маленькие размеры по сравнению с размерами самого атома (лишь незначительная часть α-частиц изменяла направление движения);

4) ядро имеет большую массу, по сравнению с массой α-частиц.

---

[17] Джозеф Джон Томсон (18.12.1856–30.08.1940) – английский физик, удостоенный в 1906 Нобелевской премии по физике за работы, которые привели к открытию электрона. Один из основоположников электронной теории металлов. С 1918 г. – ректор Тринити-колледжа.

[18] Одной из основных теорем электростатики является теорема, сформулированная в XIX веке английским физиком и математиком С. Ирншоу: всякая равновесная конфигурация покоящихся точечных электрических зарядов неустойчива, если на них, кроме кулоновских сил притяжения и отталкивания, никакие другие силы не действуют. Эта теорема вытекает из утверждения, что потенциальная энергия статической системы электрических зарядов не может иметь минимума. Наличие же минимума потенциальной энергии является необходимым условием устойчивого равновесия.

Эксперименты по рассеянию α-частиц позволили также оценить размеры ядер и атомов:

- ядра имеют диаметры порядка $10^{-15} – 10^{-14}$ м,
- атомы имеют диаметры порядка $10^{-10}$ м.

Для объяснения полученных результатов Резерфорд выдвинул идею **планетарного строения атома**. Он рассматривал атом как подобие Солнечной системы: в центре – ядро, содержащее основную массу и весь положительный заряд атома, а вокруг, по разным орбитам, вращаются электроны. Эта модель довольно хорошо объясняла накопившийся к тому времени экспериментальный материал, но страдала двумя недостатками:

1) В соответствии с уравнениями классической электродинамики заряженная частица, движущаяся с ускорением (а электрон в атоме движется с центростремительным ускорением), должна излучать энергию. При этом потеря энергии должна приводить к уменьшению радиуса орбиты и падению электрона на ядро.

2) Непрерывное изменение траектории электрона должно способствовать непрерывному изменению частоты излучения и, следовательно, атом должен иметь непрерывный спектр испускания. Но эксперименты показывали, что спектр испускания водорода, а также других атомов, находящихся в газообразном состоянии, состоит из нескольких полос, т. е. имеет дискретный характер.

Выход из создавшегося положения был найден в 1913 году датским физиком Нильсом Бором[19], который предложил свою теорию строения атома. При этом он не отбрасывал полностью прежние представления о планетарном строении атома, но для объяснения устойчивости такой системы сделал предположение, что законы классической физики не всегда применимы для описания таких систем, как атомы, и сформулировал два постулата.

**Первый постулат Бора.** Электроны могут вращаться вокруг ядра по строго определенным стационарным орбитам, при этом они не излучают и не поглощают энергию.

**Второй постулат Бора.** При переходе с одной орбиты на другую электрон поглощает или испускает квант энергии.

[19] Нильс Хенрик Давид Бор (7.10.1885 – 18.11.1962) – датский физик. Создал первую квантовую теорию атома, а затем участвовал в разработке основ квантовой механики. Внёс значительный вклад в развитие теории атомного ядра и ядерных реакций, процессов взаимодействия элементарных частиц со средой. Лауреат Нобелевской премии 1922 г. Во время II мировой войны был вынужден уехать в США, где участвовал в работах по созданию атомной бомбы. После войны вернулся в Данию и активно боролся против атомной угрозы.

Бор предположил, что момент импульса для электрона в атоме может принимать дискретные значения, равные только целому числу квантов действия $\frac{h}{2\pi}$, что математически может быть записано так:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}, \qquad \textbf{(2.1)}$$

где $m$ – масса электрона, $v$ – линейная скорость его вращения, $r$ – радиус орбиты, $n$ – главное квантовое число, принимающее целочисленные значения от 1 до бесконечности, а $h = 6{,}625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка. Уравнение (2.1) представляет собой математическое выражение первого постулата Бора.

Энергия электрона на орбите (относительно электрона, бесконечно удаленного от ядра) определяется выражением:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}. \qquad \textbf{(2.2)}$$

В этом уравнении, все величины, кроме $n$, являются константами. Таким образом, энергия электрона в атоме определяется значением главного квантового числа. Для атома водорода при $n = 1$ $E = -2{,}176 \cdot 10^{-18}$ Дж, или 13,6 эВ[20].

В атоме водорода электрон имеет минимальную энергию на первой орбите. Такое состояние электрона называется **основным**, или **невозбужденным**. Если этому электрону сообщить достаточную энергию, то он может перейти на другую орбиту с б**о**льшим радиусом, например на орбиту № 2, 3 и т. д., в зависимости от сообщенной энергии. Такое состояние называется **возбужденным**, оно является неустойчивым. Электрон может находиться на этих орбитах непродолжительное время, а затем под воздействием внешних причин (которые всегда существуют) переходит на другую орбиту с меньшей энергией, в конечном итоге возвращаясь в основное состояние. При этих переходах происходит испускание энергии в виде электромагнитного излучения.

В 1900 г. Макс Планк[21] предположил, что излучение и поглощение энергии может происходить только строго определенными порциями, названными им квантами. Частота (или длина волны) излучения связана с энергией уравнением:

$$E = h\nu \quad \text{или} \quad E = \frac{hc}{\lambda}, \qquad \textbf{(2.3)}$$

---

[20] 1 электронвольт – это энергия, которую приобретает электрон, проходя разность потенциалов в 1 вольт. Она равна $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

[21] Макс Планк (23.04.1858 – 04.10.1947) – немецкий физик. Внес большой вклад в развитие термодинамики. В 1930 г. Макс Планк возглавил Институт физики кайзера Вильгельма, но в 1937 г. демонстративно ушел в отставку в знак протеста против изгнания из него евреев. В 1945 г. Планк вновь стал президентом Института физики (теперь Институт Макса Планка) и занимал этот пост до конца жизни.

где $c$ – скорость света в вакууме равная $3 \cdot 10^8$ м/с. Поэтому частота излучения, испускаемого атомом, зависит от разности между энергиями уровней ($\Delta E$). На рис. 3 схематически показаны переходы электрона в возбужденном атоме водорода, вызывающие излучение в различных областях спектра.

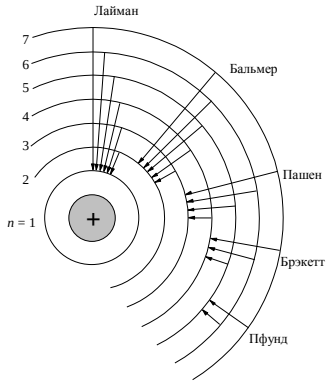



**Рис. 3.** Электронные переходы в атоме водорода, соответствующие разным сериям.

Используя приведенные выше уравнения, Бор рассчитал спектр излучения атома водорода. Его расчеты оказались в великолепном согласии с результатами, полученными экспериментально (см. табл.6).

При детальном изучении спектральных линий оказалось, что некоторые из них представляют собой не одну, а несколько близко расположенных линий. Это указывало на то, что существуют различные орбиты, на которых электроны имеют близкие значения энергий. Для объяснения этого факта Зоммерфельд[22] предположил, что электроны могут вращаться не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам.

***Таблица 6***

Длины волн спектральных линий в серии Бальмера (видимая область)

| λ, нм (*эксперимент*) | λ, нм (*расчетные*) |
|---|---|
| 656,466 | 656,47 |
| 486,271 | 486,28 |
| 434,171 | 434,17 |
| 410,291 | 410,293 |
| 397,12 | 397,123 |

Однако теория Бора не являлась универсальной. С ее позиций нельзя было описать поведение атома водорода в магнитном поле. Не удается также объяснить образование молекулы водорода, возникают непреодолимые трудности принципиального характера при описании многоэлектронных атомов. Боровская теория в химии практически не используется.

[22] Арнольд Иоганнес Вильгельм Зоммерфельд (5.12.1868 – 26.04.1951) – немецкий математик и физик-теоретик. Его вклад в науку состоял не столько в формулировке новых революционных физических теорий, сколько в применении новейших математических методов в решении физических и технических задач. Зоммерфельд был одним из первых физиков, принявших и применявших специальную теорию относительности Эйнштейна.

Указанные трудности можно преодолеть, если подходить к описанию строения атома с позиций более широкой теории – **квантовой механики**, рассматривающей поведение частиц в микромире. Законы, которые описывают явления, происходящие в микромире, существенно отличаются от законов, описывающих поведение макротел. Квантовое число *n*, которое было искусственно введено в теории Бора, оказывается с точки зрения квантовой теории неизбежным следствием более общих законов.

Двойственная природа микромира была впервые установлена для света. С одной стороны, для света характерны такие явления, как интерференция и дифракция, которые могут быть объяснены только с позиций его волновой природы. С другой стороны, явление фотоэффекта с позиций этой теории описать невозможно. Это можно сделать, предположив для света корпускулярную (от лат. corpusculum «частица») природу. В 1905 г. Эйнштейн[23] высказал мысль, согласно которой свет испускается в виде частиц, названных фотонами или квантами. Каждый фотон обладает энергией, определяемой уравнением (2.3).

Из корпускулярной природы света следовало, что фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при движении фотон приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы Эйнштейн предложил уравнение эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2. \qquad \textbf{(2.4)}$$

Объединяя уравнения (3) и (4), получим:

$$m = \frac{h}{\lambda c}; \qquad p = mc = \frac{h}{\lambda} \quad \text{или} \quad \lambda = \frac{h}{p}, \qquad \textbf{(2.5)}$$

где $p$ – импульс фотона.

В 1924 г. французский физик де Бройль[24] исходя из представления о двойственной природе микромира, предположил, что электрон имеет определенную длину волны, которая укладывается на орбите целое число раз. Это означает, что $2\pi r = n\lambda$[25].

Предположение де Бройля в 1927 году получило экспериментальное подтверждение. Американские физики Девисон и Джермер наблюдали дифракцию электронов на кристаллах хлорида натрия.

---

[23] Альберт Эйнштейн (14.03.1879–18.04.1955) – крупнейший физик XX столетия, создатель теории относительности. За открытие закона фотоэффекта в 1921 г. Эйнштейн был удостоен Нобелевской премии. Первым выдвинул идею, что гравитация есть искажение пространства-времени, чем объясняется множество физических явлений. На теориях Эйнштейна во многом строится современная картина мира.

[24] Луи Виктор Пьер Реймон, 7-й герцог Брольи, более известный как Луи де Бройль (15.08.1892–19.03.1987) – французский физик, секретарь Французской Академии наук. В 1929 г. за открытие волновой природы электронов Луи де Бройль был удостоен Нобелевской премии по физике.

[25] С учетом уравнения (2.5) и соотношения $p = mv$, отсюда можно получить уравнение $mvr = \frac{nh}{2\pi}$, которое является математическим выражением 1-го постулата Бора.

В теорию Бора принцип квантования был введен произвольно. В ней в основном использовались законы классической механики. Открытие волновых свойств электрона, фотоэффект, опыты с абсолютно черным телом привели к созданию нового раздела физики – квантовой механики. Большую роль в ее создании сыграли Э. Шредингер и В. Гейзенберг.

Квантовомеханическая модель атома не такая наглядная, как модель, предложенная Бором, а математический аппарат квантовой механики несравненно сложнее. Поэтому основные положения квантовомеханической модели строения атома будут рассмотрены чисто качественно, без использования математического аппарата. Многое из того, что будет изложено в следующем разделе, читателю придется принять «на веру», без доказательств. Квантовые числа будут просто введены для описания поведения электрона в атоме, в то время как они являются следствием решения уравнения Шредингера[26].

## 2.2. Квантовомеханическая модель строения атома

Гейзенберг[27] указал на принципиальные различия в наблюдении за микро- и макрообъектами. Наблюдение за любым объектом, в принципе, сводится к двум случаям:

1) Объект сам подает какие-либо сигналы. Например, шум от работающего двигателя, тепловое излучение и т. п.

2) На наблюдаемый объект оказывается какое-то воздействие, например, облучение светом, радиоволнами и т. п., и регистрируется отраженный сигнал (как это широко используется в радиолокации, в эхолокации). Чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее (при прочих равных условиях) отраженный сигнал и надежнее регистрация объекта.

Если ведется наблюдение за привычными для нас макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения (свет, радиоволны и т. д.) не изменяют ни их положения, ни их скорости. Совершенно иначе обстоит дело при наблюдении объектов микромира, например, электронов. При действии кванта света на электрон скорость последнего не остается без изменения. Поэтому, определив при действии фотона положение электрона в какой-то момент времени, мы не в состоянии в это же мгновение определить его скорость – она уже изменилась.

---

[26] Эрвин Шрёдингер (12.08.1887 – 4.01.1961) – австрийский физик, один из создателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии 1933 г. Основные труды посвящены математической физике, теории относительности, физике атома и биофизике. Автор исследований по теории кристаллической решётки и математической теории цвета, которая легла в основу современной колориметрии. Важнейшей заслугой Шрёдингера является создание им волновой механики.

[27] Вернер Карл Гейзенберг (05.11.1901 – 01.02.1976) – немецкий физик-теоретик, один из основателей квантовой механики, лауреат Нобелевской премии 1932 г. Сформулировал в 1927 г. одно из важнейших положений физики – принцип неопределенности. Дал математическое обоснование протонно-нейтронной модели атомного ядра. Автор трудов по квантовой электродинамике, теории поля, квантовой теории ферромагнетизма, философии естествознания.

Гейзенберг предложил соотношение, которое получило название **«соотношение неопределенностей»**:

$$\Delta p \Delta x > \frac{h}{2\pi}, \qquad \textbf{(2.6)}$$

где $\Delta p$ – неопределенность в значении импульса частицы, а $\Delta x$ – неопределенность в ее координатах. Из этого соотношения следует, что чем точнее определены координаты электрона, тем с меньшей точностью будет определен его импульс и наоборот. Иными словами, говорить о траектории электрона не имеет смысла, так как для описания последней необходимо точно знать и координаты электрона и его импульс в каждый момент времени (что было заложено в модель атома Бора). Соотношение неопределенностей показывает, что столь точное описание движения такой маленькой частицы, как электрон, невозможно, т. е. само понятие орбита (траектория) электрона оказывается несостоятельным. Необходим совершенно иной метод описания поведения электрона в атоме, который дает квантовая механика. В квантовой механике для описания поведения электрона исходными являются два положения:

1) движение электрона носит волновой характер;
2) наши знания о поведении электрона имеют вероятностный (или статистический) характер.

Некоторые разъяснения по первому положению были уже даны. Прокомментируем второе положение. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга нельзя точно установить место нахождения частицы. Лучшее, что можно сделать, это указать вероятность, с которой частица будет находиться в области пространства $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$.

**Орбиталь** – это область пространства, в которой вероятность нахождения электрона имеет определенное значение (90 – 95 %).

Иногда орбиталью называют граничную поверхность этой области, а на рисунках, как правило, изображают сечение этой области плоскостью, проходящей через начало координат и лежащей в плоскости рисунка. В начало координат помещают центр ядра атома. Новое понятие «орбиталь» по звучанию напоминает слово «орбита», но имеет совершенно иной смысл. В отличие от орбиты, оно не подразумевает знания точных координат электрона.

В 1926 г. Шредингер предложил уравнение, в которое для описания поведения электрона в атоме была введена волновая функция. **Уравнение Шредингера** имеет обманчиво простой вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \qquad \textbf{(2.7)}$$

где $E$ – полная энергия частицы, $\Psi$ – волновая функция, $\hat{H}$ – оператор Гамильтона (гамильтониан).

Гамильтониан показывает, какие математические операции нужно произвести с волновой функцией, чтобы решить уравнение относительно энергии. Физический смысл волновой функции определить трудно, а вот квадрат ее модуля $|\Psi|^2$ определяет вероятность нахождения электрона в данной области пространства.

Уравнение Шредингера точно решается для водорода и водородоподобных атомов (т. е. для систем, состоящих из ядра и одного электрона). Из решения этого уравнения для атома водорода вытекает, что поведение электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

**1°. Главное квантовое число *n*.**

Оно может принимать целые значения от 1 до бесконечности:

$$\boldsymbol{n} = 0, 1, 2 \ldots$$

Значения главного квантового числа определяют:

а) номер энергетического уровня (в теории Бора – номер орбиты);

б) интервал энергий электронов, находящихся на этом уровне;

в) размеры орбиталей (в теории Бора – радиусы орбит);

г) число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй – из двух, третий – из трех и т. д.).

В Периодической системе Д. И. Менделеева максимальному значению главного квантового числа электрона в невозбужденном атоме соответствует номер периода.

Иногда пользуются буквенными обозначениями главного квантового числа, т. е. каждому численному значению ***n*** соответствует определенное буквенное обозначение:

***Таблица 7***

Буквенные обозначения главного квантового числа

| Численные значения ***n*** | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Буквенное обозначение | K | L | M | N | O |

Совокупность всех орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа, т. е. орбиталей с близкими значениями энергий, образует **энергетический уровень** (электронный слой, оболочку).

**2°. Орбитальное** (или азимутальное, или побочное) **квантовое число *l*.**

Орбитальное квантовое число определяет момент количества движения (момент импульса) электрона, точное значение его энергии и форму орбиталей. Набор его значений зависит от главного квантового числа:

$$\boldsymbol{l} = 0, 1, \ldots, (\boldsymbol{n} - 1),$$

причем каждому значению главного квантового числа ***n*** соответствует *n* значений орбитального квантового числа ***l***. Например, если $\boldsymbol{n} = 1$, то ***l*** принимает только *одно* значение ($\boldsymbol{l} = 0$); при $\boldsymbol{n} = 2$ величина ***l*** принимает *два* значения: 0 и 1, и т. д.

Каждому численному значению ***l*** соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение. Первые четыре буквенных обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий, соответствующих электронным переходам между этими подуровнями: *s, p, d, f* – первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий *sharp* «резкий», *principal* «главный», *diffuse* «диффузный», *fundamental* «основной». Обозначения прочих подуровней идут в алфавитном порядке: *g, h*, … .

Группа орбиталей, имеющих одинаковое значение главного и орбитального квантового числа, образует **энергетический подуровень**.

Любой подуровень определяется двумя квантовыми числами – главным (при записи обычно указывают численное значение) и орбитальным (при записи обычно используют буквенное обозначение). Например, энергетический подуровень, для которого $\boldsymbol{n} = 2$ и $\boldsymbol{l} = 1$, следует записать так: 2*p*-подуровень. Все орбитали с одинаковыми значениями ***l*** имеют одинаковую геометрическую форму и, в зависимости от значений главного квантового числа, различаются размерами, т. е. являются подобными фигурами. Например, все орбитали, для которых $\boldsymbol{l} = 0$ (*s*-орбитали), имеют форму сферы, но различаются радиусами, в зависимости от значения главного квантового числа ***n***. Чем больше значение ***n***, тем больше размеры орбиталей, например, 1*s*-орбиталь имеет наименьшие размеры, радиус 2*s*-орбитали больше, 3*s* – еще больше.

***Таблица 8***

Число подуровней, определяемых значением **n**

| Значение ***n*** | 1 | 2 | | 3 | | | 4 | | | | 5 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Значение ***l*** | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Буквенное обознач. ***l*** | *s* | *s* | *p* | *s* | *p* | *d* | *s* | *p* | *d* | *f* | *s* | *p* | *d* | *f* | *g* |
| Число подуровней | 1 | 2 | | 3 | | | 4 | | | | 5 | | | | |

**3°. Магнитное квантовое число $m_l$.**

Вращение электрона вокруг ядра можно сравнить с движением тока по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле и магнитный момент, вектор которого направлен перпендикулярно плоскости вращения электрона. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то, согласно квантовомеханическим представлениям, его электроны должны расположиться так, чтобы проекции их магнитных моментов на направление этого поля были целочисленными (см. рис. 4). При этом они могут принимать как отрицательные, так и положительные значения, включая нулевое.

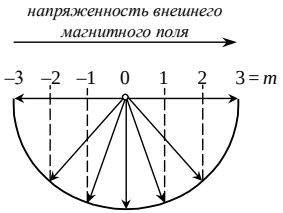



**Рис. 4.** Физический смысл магнитного квантового числа

Численное значение проекции магнитного момента и является магнитным квантовым числом. Если значение орбитального квантового числа равно $\boldsymbol{l}$, то магнитное квантовое число будет принимать значения от $-\boldsymbol{l}$ до $+\boldsymbol{l}$, включая ноль. Общее количество значений будет равно $2\boldsymbol{l} + 1$.

$$\boldsymbol{m_l} = -\boldsymbol{l} \ldots 0 \ldots +\boldsymbol{l}$$

Таким образом, магнитное квантовое число определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат. Общее число возможных значений $\boldsymbol{m_l}$ показывает, сколькими способами можно расположить орбитали данного подуровня в пространстве, т. е. общее число орбиталей на подуровне.

***Таблица 9***

Число орбиталей на подуровне

| ***n*** | 1 | 2 | | 3 | | | ... |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ***l*** | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | ... |
| $\boldsymbol{m_l}$ | 0 | 0 | – 1, 0, + 1 | 0 | – 1, 0, + 1 | – 2, – 1, 0, + 1, + 2 | ... |
| Число орбиталей на подуровне | 1 | 1 | 3 | 1 | 3 | 5 | ... |

Орбитальному квантовому числу $\boldsymbol{l} = 0$ соответствует единственное значение магнитного квантового числа $\boldsymbol{m_l} = 0$. Эти значения характеризуют все *s*-орбитали, которые имеют форму сферы. Т. к. в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, каждый *s*-подуровень состоит только из одной орбитали. Рассмотрим любой *p*-подуровень: при $\boldsymbol{l} = 1$ орбитали имеют форму гантелей (объемные «восьмерки»). Магнитное квантовое число принимает следующие значения $\boldsymbol{m_l} = -1, 0, +1$ (три значения). Следовательно, *p*-подуровень состоит из трех орбиталей, эти орбитали располагаются вдоль трех осей координат и, соответственно, обозначаются $p_x$, $p_y$, $p_z$.

Для *d*-подуровня $\boldsymbol{l} = 2$, $\boldsymbol{m_l} = -2, -1, 0, +1, +2$ (5 значений). Любой *d*-подуровень состоит из пяти орбиталей, которые определенным образом расположены в пространстве (см. рис. 5) и, соответственно, обозначаются $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{zy}$, $d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$. Четыре из пяти *d*-орбиталей имеют форму четырехлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя «гантелями», пятая орбиталь представляет собой «гантель» с тором в экваториальной плоскости ($d_{z^2}$-орбиталь) и расположена вдоль оси z. «Лепестки» орбитали $d_{x^2-y^2}$ расположены вдоль осей x и y. Орбитали $d_{xy}$, $d_{xz}$ и $d_{yz}$ расположены между соответствующими осями.

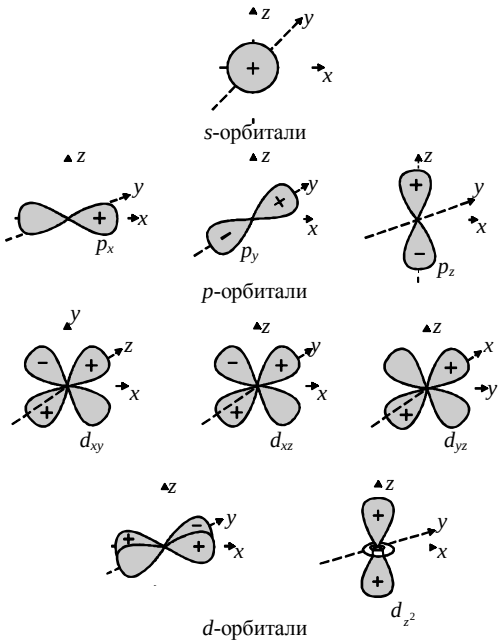



**Рис. 5.** Пространственные конфигурации *s*-, *p*- и *d*-орбиталей.

Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней – *s, p, d* и *f*. Первые три из них аналогичны рассмотренным выше, а четвертый – *f*-подуровень – состоит уже из семи орбиталей, пространственные конфигурации которых достаточно сложны, и рассматривать их мы не будем.

**4°. Магнитное спиновое квантовое число** (спин электрона), $\boldsymbol{m_s}$ .

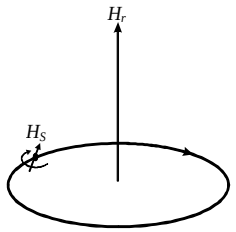


**Рис. 6.** Возникновение спина электрона (согласно Уленбеку и Гаудсмиту)

В 1926 г. американские физики Дж.Ю.Уленбек и С.А.Гаудсмит показали, что, помимо орбитального движения, электрон должен участвовать во вращении вокруг собственной оси, проходящей через центр. Поэтому электрон должен иметь собственный момент импульса, а так как он является заряженной частицей, то и магнитный момент. Это представление довольно примитивно, но используется для наглядности, поэтому мы будем им пользоваться. Возможны только два направления вращения электрона вокруг своей оси: по и против часовой стрелки. Следовательно, проекция спинового магнитного момента на выбранную ось может принимать два значения:

$$\boldsymbol{m_s} = +\tfrac{1}{2} \text{ и } -\tfrac{1}{2}.$$

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел.

Если при описании строения атома водорода не возникает особых проблем (всего один электрон, который в основном состоянии должен занимать орбиталь с минимальной энергией), то при описании строения многоэлектронных атомов необходимо учитывать взаимодействие электрона не только с ядром, но и с другими электронами. Отсюда возникает проблема последовательности заполнения электронами различных подуровней в атоме. Эта последовательность определяется тремя правилами.

**1. Принцип Паули[28].**

В одном атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел.

Это означает, что электроны должны отличаться значением хотя бы одного квантового числа. Первые три квантовых числа характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. И если два электрона имеют одинаковый их набор, то это означает, что электроны находятся на одной и той же орбитали. В соответствии с принципом Паули они должны отличаться направлением спина (значением магнитного спинового квантового числа). Из этого следует, что на одной орбитали могут находится только два электрона с противоположными по знаку значениями $\boldsymbol{m_s}$.

Для определения «емкости» энергетического уровня, т. е. максимального числа электронов, которые могут находиться на уровне с главным квантовым числом $\boldsymbol{n}$, составим таблицу (см. табл. 10).

Из таблицы видно, что число орбиталей на данном энергетическом уровне в зависимости от значения $\boldsymbol{n}$ образует арифметическую прогрессию, где первый член $a_1 = 1$, а последний – $a_n = 2\boldsymbol{l} + 1$. Разность прогрессии равна 2, а число членов – $\boldsymbol{n}$. Сумма $S_n$ прогрессии в этом случае будет равна:

$$S_{\boldsymbol{n}} = \frac{a_1 + a_{\boldsymbol{n}}}{2}\boldsymbol{n} = \frac{(1 + 2l + 1)}{2}\boldsymbol{n} = (\boldsymbol{l} + 1)\boldsymbol{n},$$

а с учетом $\boldsymbol{l} = \boldsymbol{n} - 1$

$$S_{\boldsymbol{n}} = (\boldsymbol{n} - 1 + 1)\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}^2.$$

Таким образом, общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа $\boldsymbol{n}$ равно $\boldsymbol{n}^2$. А так как на одной орбитали может находиться лишь два электрона, получаем, что максимальная электронная емкость энергетического уровня составляет $2\boldsymbol{n}^2$.

---

[28] Вольфганг Эрнст Паули (25.04.1900 — 15.12.1958) — австрийский физик, лауреат Нобелевской премии за 1945 г. Он редко публиковал свои работы, предпочитая этому интенсивный обмен письмами со своими коллегами, но его существенный вклад в квантовую механику несомненен. Он ввел в квантовую механику новую степень свободы, позже идентифицированную Уленбеком и Гаудсмитом как спин; предсказал существование нейтрино.

***Таблица 10***

Максимальная электронная емкость первых трех энергетических уровней

| ***n*** | ***l*** | $m_l$ | $m_s$ | число электронов | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | на подуровне | на уровне |
| 1 | 0(*s*) | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | 2 | 2 |
| 2 | 0(*s*) | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | 2 | |
| | 1(*p*) | –1, 0, +1 | $\pm\frac{1}{2}$ | 6 | 8 |
| 3 | 0(*s*) | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | 2 | |
| | 1(*p*) | –1, 0, +1 | $\pm\frac{1}{2}$ | 6 | |
| | 2(*d*) | –2, –1, 0, +1, +2 | $\pm\frac{1}{2}$ | 10 | 18 |

Существует определенная форма записи состояния электрона в атоме. Например, для основного состояния атома водорода она выглядит так:

уровень → $1s^1$ ← число электронов на подуровне

↑ подуровень

Это означает, что на первом энергетическом уровне на *s*-подуровне находится один электрон. Существует и другая форма записи распределения электронов по подуровням – с помощью квантовых ячеек. Орбитали в этом случае принято условно обозначать квадратами, а электроны – стрелками ↑ или ↓, в зависимости от знака спина. Тогда электронное строение атома водорода можно изобразить так:

1*s* [ ↑ ]

Электронное строение атома с бóльшим числом электронов, например, атома бора, можно записать следующими способами:

$1s^2 2s^2 2p^1$ или

2*p* [ ↑ ] [ ] [ ]

2*s* [ ↓↑ ]

1*s* [ ↓↑ ]

**2. Правило Хунда**[29]**.** Это правило определяет последовательность заполнения орбиталей электронами в пределах одного подуровня.

[29] Фридрих Хунд (род.4.02.1896) – немецкий физик, профессор нескольких университетов. Основные труды – по квантовой механике, спектроскопии (систематика атомных и молекулярных спектров), магнетизму.

> В пределах одного подуровня электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным.

Т. е. на подуровне должно быть максимальное число неспаренных электронов. Рассмотрим выполнение этого правила на примере заполнения *p*-подуровня.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 вариант | ↑ \| \| | ↑ ↑ \| | ↑ ↑ ↑ | ↓↑ ↑ ↑ | ↓↑ ↓↑ ↑ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ |
| суммарный спин | 1/2 | 1 | 3/2 | 1 | 1/2 | 0 |
| 2 вариант | ↑ \| \| | ↓↑ \| \| | ↓↑ ↑ \| | ↓↑ ↓↑ \| | ↓↑ ↓↑ ↑ | ↓↑ ↓↑ ↓↑ |
| суммарный спин | 1/2 | 0 | 1/2 | 0 | 1/2 | 0 |

В соответствии с правилом Хунда заполнение орбиталей происходит по первому варианту, т. е. сначала электроны занимают все свободные орбитали и только потом происходит их спаривание.

**3. Принцип наименьшей энергии.**

> В атоме каждый электрон занимает тот подуровень, на котором его энергия будет минимальной.

*В водородоподобных атомах* (микросистема, состоящая из ядра и одного электрона) заполнение энергетических уровней происходит в соответствие с монотонным ростом главного квантового числа $\boldsymbol{n}$ ($\boldsymbol{n} = 1, 2, 3 \ldots$ и т. д.). При каждом значении $\boldsymbol{n}$ заполнение подуровней должно осуществляться в порядке возрастания орбитального квантового числа $\boldsymbol{l}$, которое принимает значения от 0 до $(\boldsymbol{n} - 1)$. Заполнение следующего энергетического уровня начинается только в том случае, когда предыдущий уровень заполнен полностью. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется формулой $2n^2$ и, следовательно, максимальные числа элементов в периодах должны быть следующими:

***Таблица11***

Предполагаемое число элементов в периодах

| № периода (**n**) | Максимальное число элементов |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 2 | 8 |
| 3 | 18 |
| 4 | 32 |
| 5 | 50 |

Реально же в Периодической системе наблюдается другая картина:

***Таблица12***

Реальное число элементов в периодах

| № периода (**n**) | Максимальное число элементов |
|---|---|
| 1 | 2 |
| 2 | 8 |
| 3 | 8 |
| 4 | 18 |
| 5 | 18 |
| 6 | 32 |
| 7 | 32 |

Как видно из этой таблицы, периоды располагаются парами. Исключение составляет только первый период, содержащий всего два элемента, у которых заполняется первый энергетический уровень, состоящий из одного подуровня, и нет внутренних электронов, которые могли бы повлиять на строение внешнего уровня. В остальных же случаях наблюдается следующая картина: строение третьего периода подобно строению второго (и оба содержат по 8 элементов), строение пятого периода подобно строению четвертого (и в обоих по 18 элементов), строение седьмого подобно строению шестого (по 32 элемента).

Значительно лучшее совпадение с действительностью дает распределение электронов по ($\boldsymbol{n}+\boldsymbol{l}$)-группам, предложенное В. М. Клечковским[30]. Выше указывалось, что энергия электрона определяется не только значением главного квантового числа, но и значением орбитального, поэтому для того, чтобы определить, какой подуровень будет заполняться электронами в первую очередь, необходимо учитывать значения обоих квантовых чисел.

Для практического применения **правило Клечковского** можно сформулировать так:

> 1. Заполнение подуровней электронами происходит в последовательности увеличения суммы соответствующих им значений главного и орбитального квантовых чисел $\boldsymbol{n}+\boldsymbol{l}$.
> 2. В случае одинаковых значений этой суммы для нескольких подуровней, заполняется сначала тот подуровень, для которого главное квантовое число $\boldsymbol{n}$ имеет наименьшее значение.

---

[30] Всéволод Маври́киевич Клечкóвский (28.11.1900 – 2.05.1972) — советский агрохимик. Основное направление исследований – применение метода меченых атомов в агрохимии. Одним из первых организовал широкие исследования питания растений с применением радиоактивных изотопов. Создал ряд приборов для этой цели. Изучил поведение продуктов деления тяжелых ядер (изотопов стронция, иттрия, циркония) в почвах. Также внес вклад в физико-математическое обоснование явления периодичности.

Рассмотрим конкретное применение этого правила:

***Таблица 13***

Сумма значений главного и побочного квантового числа

| ***n*** | 1 | 2 | | 3 | | | 4 | | | | 5 | | | | | 6 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ***l*** | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ***n + l*** | 1 | 2 | 3 | 3 | 4 | 5 | 4 | 5 | 6 | 7 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |

Для первых двух значений сумм (***n + l***), равных соответственно 1 и 2, нет альтернативных вариантов, и заполнение подуровней происходит в следующей последовательности: 1*s* и затем 2*s*. Начиная со значения суммы, равной 3, возникают два варианта: заполнять 2*p*-подуровень или 3*s*-подуровень. В соответствии с правилом Клечковского, выбираем тот подуровень, для которого *n* имеет меньшее значение, т. е. 2*p*-подуровень. Затем заполняется 3*s*-подуровень. Далее значение ***n + l*** = 4. Таких значений опять два: для 3*p*-подуровня и для 4*s*-подуровня (случай, аналогичный предыдущему). Сначала будет заполняться 3*p*-, а затем 4*s*-подуровень. 3*d*-подуровень остается свободным, так как сумма ***n + l*** для него больше, чем для 4*s*.

Применяя правило Клечковского, получим следующую последовательность заполнения энергетических подуровней:

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

Такое заполнение происходит до определенного момента. Если рассмотреть изменение энергии подуровней с увеличением заряда ядра атома (см. рис. 7), то можно увидеть, что энергия всех подуровней снижается. Но скорость понижения энергии у разных подуровней не одинакова. Поэтому, если до кальция 3*d*-подуровень был по энергии выше 4*s*, то, начиная со скандия и последующих элементов, его энергия снижается, о чем говорит, например, электронное строение иона $Fe^{2+}$ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$).Из приведенного электронного строения иона видно, что два валентных электрона железа ушли с менее энергетически выгодного 4*s*-подуровня. Аналогичная инверсия энергий наблюдается у 5*s*- и 4*f*-, а также у 6*s*- и 5*f*-подуровней.

В дальнейшем было установлено, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. Так, для *d*-подуровня устойчивыми электронными конфигурациями являются $d^{10}$ и $d^5$, а для *f*-подуровня – соответственно $f^{14}$ и $f^7$. Этим объясняются аномалии в строении внешних энергетических уровней некоторых элементов. Например, у хрома валентные уровни теоретически должны иметь конфигурацию $3d^4 4s^2$, а реально – $3d^5 4s^1$; у меди должно быть $3d^9 4s^2$, а на самом деле $3d^{10} 4s^1$. Аналогичные переходы электронов с *s*-подуровня на *d*-подуровень наблюдаются у молибдена, серебра, золота, а также у *f*-элементов.

Есть и некоторые другие аномалии в строении внешних энергетических уровней, в основном у актиноидов, которые здесь рассматриваться не будут.

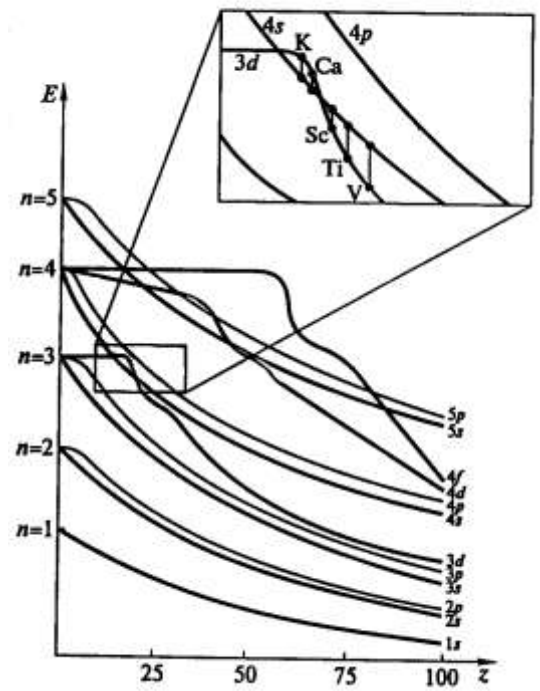



**Рис. 7.** Схема изменения энергии подуровней с ростом заряда ядра.

### После прочтения главы 2 Вы должны знать, что…

Состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел, каждое из которых имеет определенный физический смысл. Для первых трех квантовых чисел можно ввести и геометрическую интерпретацию:

– главное квантовое число ***n*** определяет размеры орбиталей,

– орбитальное квантовое число ***l*** определяет геометрическую форму орбиталей,

– магнитное квантовое число $\boldsymbol{m_l}$ определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат.

Заполнение энергетических подуровней атомов электронами в невозбужденном состоянии подчиняется трем правилам:

– принципу Паули,

– правилу Хунда,

– принципу наименьшей энергии (правилу Клечковского).

## Задачи с разбором

***1.*** *Могут ли электроны иона $Rb^+$ находиться на следующих орбиталях: 1) 4p; 2) 3f; 3) 5s; 4) 5p?*

Элемент Rb находится в главной подгруппе I группы V периода таблицы Менделеева, значит, у него начинает заполняться электронный уровень с главным квантовым числом $\boldsymbol{n} = 5$: $5s^1$. У иона $Rb^+$ внешний электрон потерян. Значит, ни на 5*p*, ни на 5*s*-орбиталях невозбужденного иона $Rb^+$ электронов нет. Однако электроны могут переходить на эти орбитали при возбуждении атома.

Изобразим предпоследний уровень ($\boldsymbol{n} = 4$): $4s^2p^6d^0f^0$. На нем находится 8 электронов, как и у любого *s*-элемента (т. е. элемента главной подгруппы I или II группы Периодической таблицы, у которого заполняется *s*-подуровень). Почему 4*d* и 4*f*-подуровни пустые? Дело в том, что энергия 4*d*-подуровня выше, чем 5*s*, а 4*f* – даже выше, чем 6*s*, а сначала заполняются подуровни с меньшей энергией (правило Клечковского). Итак, электроны $Rb^+$ могут находиться на 4p-орбиталях.

Осталось понять, могут ли они находиться на 3*f*-орбиталях. При $\boldsymbol{n} = 3$ орбитальное квантовое число $\boldsymbol{l}$ принимает значения 0,1,2, которые соответствуют *s*, *p* и *d*-подуровням. А 3*f*-подуровня попросту не существует.

***2.*** *Приведите примеры трех частиц (атомы, ионы) с электронной конфигурацией $1s^22s^2p^63s^2p^6$.*

Подходящий элемент Периодической системы – Ar (8 электронов на третьем – внешнем – электронном уровне). Ясно, что других атомов с такой электронной конфигурацией нет. Но мы знаем, что элементы, у которых не хватает, как правило, 1 – 3 электронов до устойчивой 8-электронной оболочки, стремятся приобрести их и стать отрицательными ионами, а имеющие 1 – 3 электрона на следующем уровне – отдать их и стать положительными ионами. Таким образом, это могут быть $Cl^-$, $S^{2-}$, $P^{3-}$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $Sc^{3+}$... Выберите любые три частицы на ваш вкус.

***3.*** *Сколько элементов было бы в V периоде, если бы спиновое квантовое число имело единственное значение – 1?*

В реальности спиновое квантовое число, как известно, принимает два разных значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Если же оно имело бы единственное значение, то электронная оболочка могла бы вместить вдвое меньшее число электронов, т. к. все они должны отличаться друг от друга набором квантовых чисел (принцип Паули), а, следовательно, элементов в периоде было бы в 2 раза меньше.

***4.*** *Какие значения имеют квантовые числа для самого внешнего электрона невозбужденного атома алюминия?*

Алюминий находится в 3-м периоде и в III группе периодической таблицы. Значит, внешний электронный уровень у него – 3-й, и на нем находится 3 электрона: два *s* и один *p*. Для *3p*-электрона квантовые числа: $\boldsymbol{n}$ = 3, $\boldsymbol{l}$ = 1, $\boldsymbol{m_l}$ = -1, $\boldsymbol{m_s}$ = + ½ или – ½, по выбору.

***5.*** *Какие квантовые числа и как должны, по вашему мнению, измениться при переходе от нашего мира к 1) одномерному; 2) пятимерному?*

Для ответа на этот вопрос необходимо уяснить, какие из 4 квантовых чисел имеют отношение к размерности пространства.

Главное квантовое число $\boldsymbol{n}$ характеризует в основном размер электронного облака:

Понятно, что размерность пространства (ненулевая) не влияет на эту характеристику.

Орбитальное квантовое число $\boldsymbol{l}$ характеризует форму электронного облака. Кроме трехмерного, мы можем наглядно представить себе лишь двух- и одномерный миры. В двухмерном мире электронные облака, как и все остальное, станут плоскими, но понятие формы сохранится. В сущности, изображение объемных электронных облаков на бумаге, проецирование их в плоскость листа – и есть в какой-то мере переход к двухмерному миру. Что же касается одномерного, то здесь понятие формы стирается, остается лишь размер (протяженность). Вероятно, орбитальное квантовое число при этом потеряет смысл.

Если рассматривать пространство большей размерности, чем наше, то понятие «формы» здесь становится гораздо шире, и нельзя исключать, что для описания всего многообразия форм электронных облаков при данном $\boldsymbol{n}$ потребуется больше различных значений $\boldsymbol{l}$.

Магнитное квантовое число $\boldsymbol{m_l}$ характеризует пространственную ориентацию электронного облака, а значит, зависит от размерности напрямую. При $\boldsymbol{l}$ = 0 $\boldsymbol{m_l}$ может принимать единственное значение 0, что отражает единственную возможность ориентации в пространстве сферически симметричного *s*-облака. При $\boldsymbol{l}$ = 1 $\boldsymbol{m_l}$ принимает 3 различных значения: – 1, 0, 1 – гантелеобразные *p*-облака могут быть вытянуты вдоль разных координатных осей: $p_x$, $p_y$, $p_z$. Если размерность пространства, т. е. число координатных осей, меняется, то изменится и число возможностей для расположения электронных облаков, а значит, набор $\boldsymbol{m_l}$ будет другим. Поскольку же количество разных значений $\boldsymbol{m_l}$ при данном $\boldsymbol{l}$ определяет количество орбиталей на данном подуровне, это приводит к существенным изменениям в химии.

$\boldsymbol{m_s}$ – спиновое квантовое число – принимает два значения: +½ и -½. Это отражает тот факт, что на орбитали может находиться два «противоположно закрученных» электрона. Обычно спин связывается с собственным моментом импульса электрона и, как таковой, может изменяться при переходе к иной размерности пространства.

### Задачи для самостоятельного решения

**1.** Найдите в Периодической системе как можно больше случаев нарушения Периодического закона в формулировке Д. И. Менделеева: «химические и физические свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов». Чем объяснить эти нарушения?

**2.** Сколько протонов и нейтронов содержится в ядрах атомов а)7Li; б)119Sn; в)235U; г) 14C?

**3.** Могут ли электроны а) атома водорода; б) иона H+; в) атома кальция; г) иона $Ca^{2+}$ находиться на следующих энергетических подуровнях: 1) *1s*; 2) *4s*; 3) *3p*; 4) *2d*? Объясните.

**4.** Могут ли электроны а) невозбужденного, б) возбужденного иона $Na^{+}$ находиться на 2*s*, 2*d*, 3*f*, 4*s*, 5*d*-орбиталях? Обоснуйте.

**5.** Напишите электронные конфигурации атомов элементов I и II периодов Периодической системы в виде формул (как в следующем задании) и в виде клеточек, заполненных электронами.

**6.** Приведите два примера сложных веществ, в состав которых входят только частицы с электронным строением $1s^2 2s^2 p^6$.

**7.** Какие значения имеют квантовые числа для самого внешнего электрона: а) невозбужденного атома лития; б) невозбужденного иона магния; в) невозбужденного атома титана; г) невозбужденного иона цинка?

**8.** Изобразите электронную конфигурацию: а) атома галлия; б) иона $Te^{2-}$; в) атома рутения; г) иона $Fr^{+}$ в невозбужденном состоянии.

**9.** Приведите пример применения а) принципа Паули; б) правила Хунда; в) правила Клечковского к заполнению электронных оболочек конкретных атомов.

**10.** Допустим, что некая вселенная Y имеет набор квантовых чисел:

| | |
|---|---|
| **n** = 1, 2, 3, ... | $\mathbf{m_l}$ = **-l,** ..., +**l** |
| **l** = 0, 1, 2, ..., **n** | $\mathbf{m_s}$ = ±½. |

Сколько элементов было бы в 3-м периоде периодической таблицы вселенной Y?

Как вы думаете, сколько измерений может быть во Вселенной Y?

**11.** Как изменилось бы число элементов во втором периоде нашей периодической системы, если бы при прочих неизменных квантовых числах спин имел бы значения $\boldsymbol{m_s} = \pm\frac{1}{3}$ ?

**12.** Сколько элементов должно быть в 5-м периоде для обычного набора квантовых чисел? Какая имеется разница «теории» с реальностью и почему?

**13*.** Условно предположив, что для заполнения электронных оболочек атомов элементов 8-го периода и далее будут выполняться закономерности, выявленные для элементов 1-7 периодов, попытайтесь предсказать:

а) сколько орбиталей на *g*-подуровне?

б) в каком периоде начнет заполняться *g*-подуровень?

в) сколько элементов будет в этом периоде?

г) будут ли элементы, у которых заполняется *g*-подуровень, металлами или неметаллами?

д) какой порядковый номер будет иметь следующий после радона инертный газ? А следующий за ним?

е) изобразите электронную конфигурацию элемента № 124.

**14*.** Изобразите электронную конфигурацию: а) атома хрома; б) атома меди; в) атома самария; г) атома фермия в невозбужденном состоянии.

**15*.** Охарактеризуйте физический смысл квантовых чисел.

Глава III

# Химическая связь

## 3.1. Природа и виды химической связи

Молекула представляет собой сложную систему атомных ядер и электронов. Атомы в молекуле удерживаются преимущественно силами электростатического характера. В этом случае говорят, что они связаны **химической связью.** Химическая связь осуществляется *s*- и *p*-электронами внешнего и *d*-электронами предвнешнего слоя. Эта связь характеризуется следующими параметрами:

1. **Длиной связи** – межъядерным расстоянием между двумя химически связанными атомами.

2. **Валентным углом** – углом между воображаемыми линиями, проходящими через центры химически связанных атомов.

3. **Энергией связи** – количеством энергии, затрачиваемой на ее разрыв в газообразном состоянии.

4. **Кратностью связи** – числом электронных пар, посредством которых осуществляется химическая связь между атомами.

Атом в молекуле – понятие условное, т. к. его энергетическое и электронное состояние в корне отличается от изолированного атома, строение которого было разобрано в предыдущей главе. Рассмотрим, какие силы возникают между частицами в простейшей системе, состоящей из двух протонов и одного электрона (см. рис. 8). Если мы будем сближать два протона, то между ними возникнут силы отталкивания, и о получении устойчивой системы говорить не приходится. Поместим в их поле один электрон. Здесь могут возникнуть два случая: первый, когда электрон находится между протонами (а), и второй, когда он располагается за одним из них (б).

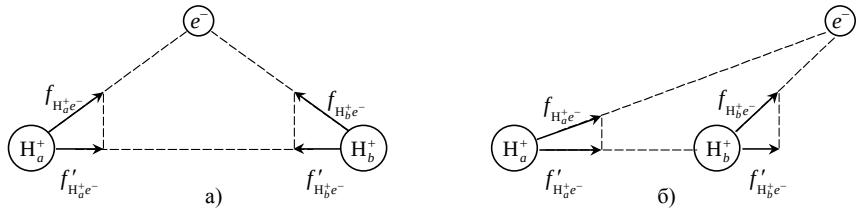



**Рис. 8.** Распределение сил взаимодействия между ядрами и электроном в $H_2^+$.

В обоих случаях возникают силы притяжения. В первом случае составляющие этих сил (проекции на ось, проходящую через центры протонов),

направлены в противоположные стороны с силами отталкивания (см. рис. 8а) и могут их компенсировать. Во втором случае составляющие сил притяжени-я направлены в разные стороны (см. рис. 8б), и трудно говорить об уравновешивании сил отталкивания между протонами. Отсюда следует, что для возникновения химической связи с образованием молекулы или иона электроны должны находиться преимущественно в межъядерном пространстве. Эта область называется **связывающей**, т. к. при нахождении там электронов образуется химическая связь. Область, находящаяся за ядрами, называется **разрыхляющей**, т. к. при попадании в нее электронов химическая связь не образуется.

Здесь был рассмотрен простейший случай образования химической связи в ионе $H_2^+$. Применив аналогичные рассуждения к молекуле водорода, можно прийти к выводу, что появление второго электрона в связывающей области еще более стабилизирует систему. Следовательно, для образования более устойчивой химической связи предпочтительна электронная пара. Спины электронов в этом случае должны быть антипараллельны, т. е. направлены в разные стороны. Образование химической связи должно сопровождаться понижением полной энергии системы.

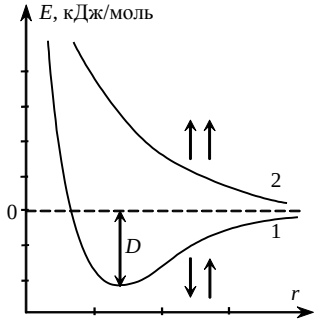



**Рис. 9.** Изменение потенциальной энергии системы из двух атомов водорода как функции расстояния между ними.

Рассмотрим изменение потенциальной энергии системы на примере сближения двух атомов водорода. Когда атомы находятся на очень большом расстоянии друг от друга, они не взаимодействуют, и энергия такой системы близка к нулю. По мере сближения атомов возникают силы притяжения между электроном одного атома и ядром другого и наоборот. Эти силы увеличиваются обратно пропорционально квадрату расстояния между атомами. Энергия системы понижается. По мере сближения атомов начинают играть роль силы отталкивания между их ядрами и электронами. Увеличение сил отталкивания обратно пропорционально уже шестой степени расстояния. Кривая потенциальной энергии проходит через минимум, а затем резко уходит вверх (рис. 9).

Расстояние, соответствующее положению минимума на кривой, является равновесным межъядерным расстоянием и определяет длину химической связи. Так как атомы в молекуле участвуют в колебательном движении относительно положения равновесия, расстояние между ними постоянно меняется, т. е. атомы не жестко связаны друг с другом. Равновесное расстояние соответствует при данной температуре некоторому усредненному значению. С повышением температуры амплитуда колебания увеличивается. При достаточно большой температуре атомы могут разлететься на бесконечно большое расстояние друг от друга, что будет соответствовать разрыву химической связи. Глубина минимума по оси энергии определяет энергию химической связи, а величина этой энергии, взятая с обратным знаком, будет равна **энергии диссоциации** данной двухатомной частицы (**D**).

Если сближаются атомы водорода, электроны которых имеют параллельные спины, потенциальная энергия такой системы будет возрастать (рис.9), и между атомами возникают лишь силы отталкивания,

Как уже отмечалось выше, в образовании химической связи участвуют *s*-, *p*- и *d*-электроны, имеющие различную геометрическую конфигурацию электронных облаков и различные знаки волновых функций в пространстве. Для возникновения химической связи необходимо перекрывание частей электронных оболочек с одинаковым знаком волновой функции. В противном случае химическая связь не образуется. Это утверждение легко объяснить на примере наложения двух синусоид, которые в первом приближении могут отождествляться с волновыми функциями (см. рис. 10):

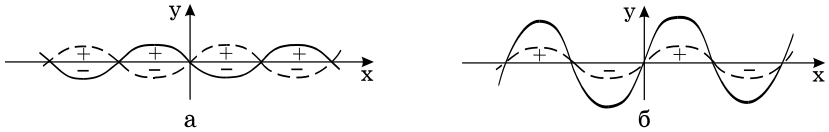



**Рис. 10.** Результаты сложения двух синусоид.

В случае наложения двух синусоид с разными знаками в одной и той же области (рис. 10а) суммарная составляющая их будет равна нулю – связи нет. В противоположном случае происходит сложение амплитуд колебаний, и образуется новая синусоида – образовалась химическая связь (рис. 10б).

В зависимости от симметрии электронных облаков, в результате перекрывания которых образуется химическая связь, суммарное электронное облако будет иметь различную симметрию, в соответствии с которой они распадаются на три вида: σ- (сигма), π- (пи) и δ- (дельта) связи.

**σ-связь** осуществляется при перекрывании электронных облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов. При этом максимум электронной плотности достигается в межъядерном пространстве, и она имеет цилиндрическую симметрию относительно линии, соединяющей центры атомов (при вращении вокруг этой оси знак волновой функции не меняется). Как видно из рис. 11, *s*-электроны в силу своей шаровой симметрии образуют только

σ-связи. σ-связь образуется в результате перекрывания с *s*-, $p_X$ -, $d_{X^2-Y^2}$ -электронами другого атома:. С электронами, находящимися на других орбиталях, например, $p_Y$ или $p_Z$, возникновение σ-связи невозможно, так как перекрывание происходило бы в областях, где волновые функции имеют противоположные знаки. Возможно образование σ-связи в случае перекрывания между собой двух $p_X$ -электронных облаков или $p_X$ и $d_{X^2-Y^2}$ .

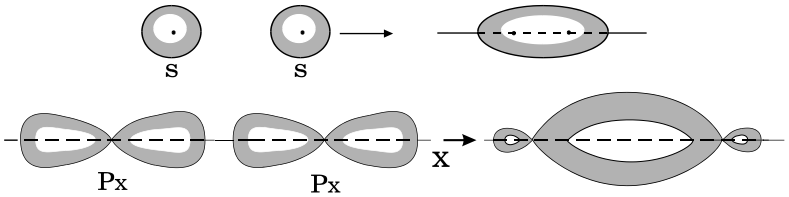



**Рис. 11.** Некоторые примеры образования σ-связей.

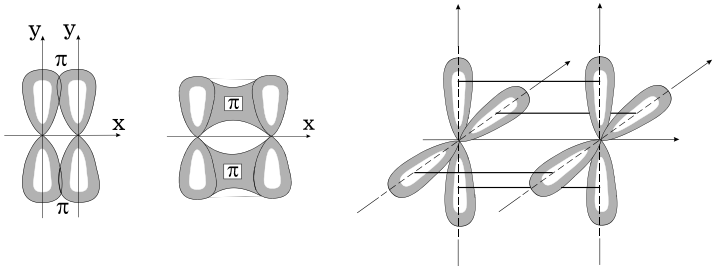



**Рис. 12.** Примеры π- и δ-связей.

**π-связи** возникают при перекрывании электронных облаков над и под линией, соединяющей центры атомов. Суммарные электронные облака также симметрично расположены относительно этой оси, но они не имеют цилиндрической симметрии, как в случае σ-связи, т.к. знак волновой функции меняется при повороте на 180° вокруг оси. В силу своего пространственного расположения π-связь образуют электроны на таких парах орбиталей, как $p_Y - p_Y$, $p_Z - p_Z$, $p_Y - d_{XY}$.

**δ-связь** образуют *d*-электроны за счет перекрывания всех четырех лепестков электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. Такое возможно, когда в образовании связи участвуют пары орбиталей $d_{XY} - d_{XY}$, $d_{XZ} - d_{XZ}$, $d_{YZ} - d_{YZ}$.

Выше была рассмотрена классификация химических связей, исходившая из симметрии электронных облаков. Существует и другой подход к классификации химической связи, основанный на характере распределения электронной плотности между атомами, т. е. химическая связь рассматривается с точки зрения принадлежности электронной пары тому или иному атому. Возможны три случая.

1. Электронная пара связывает два одинаковых атома. В этом случае она в равной мере принадлежит им обоим. В молекуле нет разделения центров тяжести положительного и отрицательного зарядов. Они совпадают, и такая связь называется **ковалентной неполярной.**

2. Если электронная пара связывает два различных атома, то она смещается в сторону более электроотрицательного атома. Центры тяжести положительного и отрицательного зарядов разделяются, связь становится полярной и носит название **ковалентной полярной** связи.

3. Третий случай связан с полной передачей электронной пары во владение одного из атомов. Это происходит при взаимодействии двух атомов, резко отличающихся по **электроотрицательности**, т. е. способности удерживать электронную пару в своем электрическом поле. При этом атом, отдавший электроны, становится положительно заряженным ионом (**катионом**), а атом, принявший их, – отрицательным (**анионом**). В этом случае связь носит название **ионной.**

Характер связи во многом определяет физико-химические свойства веществ.

Вещества, молекулы которых характеризуются ковалентной неполярной связью, могут в твердом состоянии образовывать молекулярные и атомные кристаллические решетки. В **молекулярных решетках** наблюдается очень слабое межмолекулярное взаимодействие. Неполярные молекулы удерживаются в узлах кристаллической решетки за счет **дисперсионного взаимодействия** (образования в них мгновенных и наведенных диполей). Вследствие движения пары электронов и расположения ее в какой-то момент времени за одним из ядер, в молекуле происходит разделение центров тяжести отрицательных и положительных зарядов. Такое состояние наблюдается очень малое время, поэтому такой диполь носит название **мгновенного диполя.** Однако этого времени достаточно для того, чтобы индуцировать **наведенный диполь** на другой молекуле. Силы, связывающие молекулы за счет образования мгновенных и наведенных диполей, часто называют ван-дер-ваальсовыми.

В общем случае к **ван-дер-ваальсовым силам** относят любые силы межмолекулярного взаимодействия: диполь-дипольного, ориентационного, дисперсионного и т. п. Ван-дер-ваальсовы силы являются очень слабыми, вследствие чего кристаллическую решетку легко разрушить незначительным нагреванием. Все вещества, имеющие молекулярные кристаллические решетки, обладают низкими температурами плавления и кипения. Ван-дер-ваальсова сила растет с увеличением количества электронных облаков в молекуле, так как повышается вероятность образования мгновенных диполей. В молекуле водорода присутствует одна пара электронов, поэтому водород

является самым низкокипящим веществом с молекулярным строением[31]. Молекулы кислорода и азота отличаются содержанием электронов на одну пару. Температуры кипения кислорода (90,2 К) и азота (77,4 К) отличаются на 13 К.

Простые вещества, обладающие **атомной кристаллической решеткой**, наоборот, характеризуются очень высокими температурами плавления и кипения. В этом случае бесконечное число атомов соединено неполярными ковалентными связями в гигантскую молекулу. Энергия разрыва ковалентной связи велика. Поэтому, чтобы разрушить такую кристаллическую решетку, требуются большие энергетические затраты. В то же время, если вещество характеризуется одним межатомным расстоянием в кристаллической решетке, оно будет обладать очень высокой твердостью. Примером может служить алмаз ($T_{пл.}$ .~3820 К).

Температуры плавления и кипения веществ, атомы в молекуле которых связаны ковалентной полярной связью, и обладающих молекулярной решеткой, тоже низкие, но выше, чем у веществ с неполярными молекулами. В большинстве своем эти вещества – газы при комнатной температуре. Примером может служить хлороводород, сероводород и т. п. [32] Температуры кипения соединений сходного строения (например, хлороводород HCl, бромоводород HBr, иодоводород HI), как правило, растут с увеличением длин связи и ван-дер-ваальсовых сил. Исключения – аммиак $NH_3$, вода $H_2O$, фтороводород HF. Эти соединения в ряду им подобных обладают наивысшими температурами плавления и кипения. Резкое их увеличение объясняется образованием **водородных связей** между молекулами.

Атомы азота, кислорода и фтора – самые электроотрицательные. Они сильно смещают электронную плотность связи с атомом водорода к себе. В результате этого усиливается диполь-дипольное взаимодействие. Кроме того, у водорода образуется практически свободная орбиталь, а, например, у атома фтора имеется свободная электронная пара. Появляется возможность образовывать между молекулами дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму, что приводит к существованию не только в жидкой, но и в газовой фазе ассоциатов состава $(HF)_n$ и $(H_2O)_n$. Наличие таких ассоциированных молекул приводит к повышению температур кипения и плавления по сравнению с теми же величинами у веществ аналогичного строения.

---

[31] Однако самым низкокипящим веществом является гелий He: $T_{кип.}$= 4,2 К (у водорода $H_2$ $T_{кип.}$= 20,3 К). Гелий – инертный газ – вообще не образует химических связей, и «молекула» гелия одноатомна, а число электронов в ней такое же, как в молекуле водорода (два электрона).

[32] Но среди веществ, обладающих молекулярной кристаллической решеткой, есть и жидкости (например, вода, бром), и твердые вещества (например, сера, белый фосфор).

Очень высокими температурами плавления и кипения обладают вещества, в узлах кристаллической решетки которых расположены ионы. Это объясняется сильным электростатическим взаимодействием положительных и отрицательных ионов. Силы же отталкивания одноименных ионов значительно меньше, т. к. они расположены на б**о**льших расстояниях друг от друга. Вследствие этого все вещества, имеющие **ионные кристаллические решетки**, обладают высокими значениями энергий образования решетки. Ионная связь осуществляется в галогенидах металлов, в оксидах металлов, в солях типа нитратов, сульфатов и т. п. Для разрушения ионных кристаллов требуется значительная тепловая энергия, что и определяет высокие температуры плавления и кипения, которые, в свою очередь, будут зависеть от заряда ионов, их радиусов и электронного строения. Чем выше заряд и меньше радиусы ионов (т.е. чем больше сила притяжения между ионами), тем, как правило, выше температура плавления. Расплавы ионных веществ хорошо проводят электрический ток.

Таким образом, зная природу химической связи в молекулах различных веществ, можно относительно легко прогнозировать их физико-химические свойства.

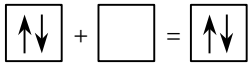
## 3.2. Метод валентных связей

Электронная пара, образующая химическую связь, как уже отмечалось, находится в общем пользовании двух ядер. В этом случае движение каждого электрона будет описываться новой волновой функцией, являющейся решением уравнения Шредингера для этой системы. Эта волновая функция отличается от атомных волновых функций. Она называется молекулярной волновой функцией и соответствует молекулярной орбитали. Молекулярные орбитали характеризуются определенными значениями энергии. В молекуле, как и в атоме, существует последовательность энергетических уровней. Однако строгое решение уравнения Шредингера для них получить не представляется возможным, и поэтому прибегают к приближенным методам расчета, отличающимся друг от друга способом задания молекулярной волновой функции. Наиболее широкое распространение получили два метода: метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей.

В методе валентных связей химическая связь рассматривается как **двухэлектронная** и **двухцентровая**, т. е. связь образуется *двумя* электронами (парой), которые локализованы в пространстве между *двумя* атомами, находясь в их общем пользовании.

Возможны два механизма образования общей электронной пары. Первый называется **обменным механизмом** и заключается в спаривании двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющих противоположные спины. Его можно выразить следующей схемой:

Второй механизм, называемый **донорно-акцепторным механизмом**, заключается в предоставлении одним атомом в общее пользование пары электронов, а другим – свободной орбитали. Атом, предоставляющий электронную пару, называется **донором**, а атом, имеющий свободную орбиталь, – **акцептором**. Схема образования связи в этом случае выглядит так:



Любая хорошая теория должна соответствовать трем требованиям:

1. Объяснять все экспериментальные факты, накопленные наукой до ее создания.

2. Иметь математический аппарат, с помощью которого можно рассчитать экспериментальные константы и закономерности, найденные ранее.

3. Иметь предсказательную силу.

С этой точки зрения рассмотрим возможность предсказания состава химических соединений между водородом и элементами второго периода Периодической системы: Li, Be, B, C, N, O, F. Так как в атоме водорода имеется только один электрон, образование связи будет происходить по обменному механизму.

Атом лития на 2*s*-подуровне имеет один неспаренный электрон и, следовательно, соединение должно иметь состав LiH. У атома бериллия этот подуровень заполнен, и нет ни одного неспаренного электрона, следовательно, бериллий не должен образовывать ни одной химической связи. У бора и следующих за ним элементов (C, N, O, F) происходит последовательное заполнение 2*p*-подуровня, и атомы этих элементов имеют определенное число неспаренных электронов. Если при образовании связей учитывать только наличие неспаренных электронов, то для этих элементов должны образоваться следующие водородные соединения: BH, $CH_2$, $NH_3$, $H_2O$, HF.

Отсюда видно, что, рассуждая таким образом, можно вступить в противоречие с экспериментальными данными: бериллий образует соединение с водородом состава $BeH_2$, водородные соединения бора также имеют другой состав, а простейшее соединение углерода с водородом имеет состав $CH_4$.Устранить это противоречие можно, предположив, что атомы элементов второго периода участвуют в образовании молекул в возбужденном состоянии, т. е. происходит распаривание *s*-электронов и переход их на *p*-подуровень.

Но тут возникает другое несоответствие с опытными данными. Поскольку энергии *s*- и *p*-электронов различны, то и энергии образуемых ими химических связей должны отличаться. Следовательно, подобные связи Э–Н должны иметь разную длину (в зависимости от того, орбитали какого типа принимают участие в их образовании). Согласовать теорию и эксперимент можно, введя предположение об усреднении энергий *s*- и *p*-подуровней и

образовании новых подуровней, на которых энергии электронов, находящихся уже на орбиталях другого типа, одинаковы. А раз это так, то, по правилу Хунда, на новом подуровне появляется максимальное число неспаренных электронов.

Эта гипотеза получила название **концепции гибридизации**, а орбитали, образующиеся в результате усреднения энергий разных подуровней, называются **гибридными орбиталями**. Естественно, что при этом меняются и форма электронных облаков, и их расположение в пространстве. В зависимости от того, какие орбитали участвуют в образовании гибридных орбиталей, рассматривают различные типы гибридизации и пространственные конфигурации образовавшихся гибридных орбиталей (см. рис. 13). Число получившихся гибридных орбиталей должно быть равно общему числу орбиталей, вступивших в гибридизацию. В зависимости от того, какие орбитали взаимодействуют между собой, рассматривают несколько типов гибридизации:

***sp*-гибридизация**. В этом явлении принимают участие *s*- и одна *p*-орбитали, и в результате образуются две орбитали нового типа, которые называются *sp*-гибридными. Эти орбитали имеют форму, показанную на рисунке, оси их лежат на одной прямой, образуя угол 180°. В образовании связей в молекуле $BeH_2$ принимают участие *sp*-гибридные орбитали атома бериллия, и молекула имеет линейное строение.

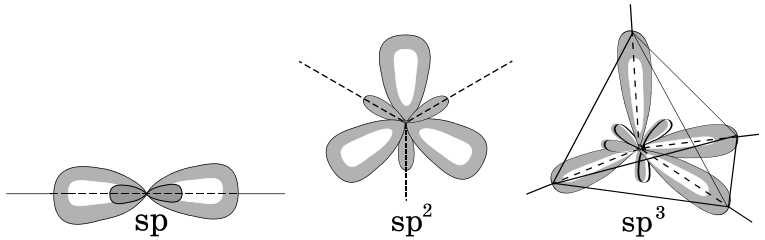



**Рис. 13.** Пространственное расположение электронных облаков для различных типов гибридизации.

***sp*$^2$-гибридизация**. Во взаимодействие вступают *s*- и две *p*-орбитали, в результате чего образуются три орбитали нового типа, которые называются *sp*$^2$-гибридными (см. рис. 13). Оси этих орбиталей лежат в одной плоскости, и углы между ними равны 120°. Например, атом бора в молекуле $BF_3$ находится в *sp*$^2$-гибридном состоянии, и эта молекула имеет форму правильного треугольника с атомом бора в центре.

***sp*$^3$-гибридизация**. В этом случае исходными являются *s*- и три *p*-орбитали. В результате гибридизации образуются четыре новые орбитали – *sp*$^3$-гибридные (см. рис.13). Оси этих орбиталей направлены от центра к вершинам тетраэдра, углы между осями равны 109°28′. $CH_4$ – молекула ме-

тана, где реализуется этот тип гибридизации, имеет тетраэдрическое расположение атомов водорода.

В молекуле аммиака ($NH_3$) атом азота тоже находится в $sp^3$-гибридном состоянии, три пары электронов являются общими с атомами водорода и участвуют в образовании связей, а одна электронная пара (**неподеленная электронная пара**) принадлежит только атому азота. Для предсказания геометрии молекулы аммиака атом азота следует поместить в центр тетраэдра, атомы водорода – в три вершины, а неподеленную электронную пару – в четвертую вершину. Естественно, положение этой электронной пары экспериментальными методами зафиксировать невозможно, находят лишь положения атомов водорода и азота. Все это приводит к тому, что молекула аммиака имеет пирамидальную форму (азот в вершине тригональной пирамиды, атомы водорода – в основании).

Аналогично можно рассмотреть строение молекулы воды. В ней две неподеленные электронные пары кислорода занимают две вершины тетраэдра, а две другие заняты атомами водорода, что приводит к угловой форме молекулы воды. Описывать геометрию молекулы HF с этих позиций не имеет смысла, т. к. ясно, что она будет линейна, поскольку через две точки можно провести одну прямую линию.

Неподеленная электронная пара образует более размытое электронное облако, чем связывающая (обобществленная, общая), поэтому она занимает больший объем, приводя к уменьшению валентных углов в аммиаке и воде по сравнению с тетраэдрическими.

Валентные электроны могут располагаться не только на *s*- и *p*-, но и на *d*-орбиталях. Последние также могут принимать участие в образовании гибридных орбиталей. Осуществляются два случая гибридизации с участием *d*-орбиталей: $\boldsymbol{sp^3d^2}$ и $\boldsymbol{sp^3d}$. В первом случае молекула реализует октаэдрическое строение, а во втором образуется тригональная бипирамида.

В образовании гибридных орбиталей могут принимать участие *d*-орбитали предвнешнего энергетического уровня, образуя $d^2sp^3$-гибридные орбитали. В зависимости от того, какие *d*-орбитали участвуют в этом процессе, образующиеся комплексы называют внешнеорбитальными ($sp^3d^2$) или внутриорбитальными ($d^2sp^3$).

Предположение об образовании гибридных орбиталей было большим достижением теории валентных связей, но не описывало все возможные пространственные конфигурации молекул, встречающиеся в природе.

Более общую теорию пространственного строения молекул предложил Гиллеспи[33], исходя из чисто электростатических представлений. Она базировалась на большом экспериментальном материале, обобщенном Сидвиком и Пауэллом. Теория

[33] Рональд Джеймс Гиллеспи (род. 24.08.1924) – канадский физикохимик. Работы посвящены химии неводных растворов, химии фтора, ядерного магнитного резонанса, гамма-спектроскопии. В 1957 г. совместно с Р. Найхолмом впервые сформулировал основные положения теории, объясняющей и предсказывающей геометрические конфигурации молекул на основе принципа Паули и модели отталкивания электронных пар валентной оболочки атомов

Гиллеспи применима для предсказания геометрии только изолированных молекул или ионов. Основные положения **теории Гиллеспи** заключаются в следующем:

1. Геометрия молекулы или иона определяется исключительно числом электронных пар на валентной оболочке центрального атома.

2. Электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга. Т. е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались. Геометрические многогранники, реализующиеся при этом, подчиняются формуле Декарта-Эйлера: «число вершин + число граней – число ребер равно двум».

3. Область пространства, которую занимает несвязывающая (неподеленная) пара электронов, имеет б**о**льшие размеры, чем та область, которая занята связывающей электронной парой.

4. Размер области пространства, занятой связывающей парой электронов, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда и с уменьшением электроотрицательности центрального атома.

5. Две электронные пары двойной связи занимают б**о**льшую область пространства, чем одна электронная пара простой связи.

Обозначения, использованные для описания геометрической конфигурации молекул:

**A** – многовалентный атом;

**X** – атомы, связанные с атомом A;

**n** – число атомов X;

**E** – неподеленная пара электронов;

**m** – количество неподеленных электронных пар.

Тогда формула молекулы по Гиллеспи записывается так: $\mathbf{AX}_{n}\mathbf{E}_{\mathbf{m}}$. Геометрия молекулы зависит от суммы **n** + **m**. Число **n**, определяющее количество атомов X, непосредственно присоединенных к атому A, равно его координационному числу. Каждая электронная пара принимается за точечный заряд. Центральный атом A помещается в центр сферы некоторого радиуса, который для однотипных присоединенных атомов X равен длине связи A–X. Эта сфера называется валентной. На поверхности валентной сферы располагаются точечные электронные пары. Применяя правило максимального удаления электронных пар на валентной сфере друг от друга, можно вывести геометрию простейших молекул и ионов, постепенно увеличивая сумму связывающих и неподеленных пар (см. рис. 14).

Молекулу AX рассматривать не имеет смысла, так как она всегда линейна, сколько бы атом A ни имел неподеленных электронных пар.

Молекула $AX_2$ также всегда линейна, так как максимальное отталкивание двух электронных пар располагает их на концах диаметра валентной сферы.

Три связывающие электронные пары, максимально удаленные друг от друга, образуют правильный треугольник (молекулы $AX_3$). В этом случае угол X-A-X равен 120°. Такое строение имеют молекулы $BF_3$, $AlF_3$. Если одну из связывающих электронных пар заменить неподеленной парой электронов, молекула будет описываться формулой $AX_2E$ и иметь угловое строение, причем, согласно третьему положению теории Гиллеспи, угол X-A-X станет меньше 120°. Примером такой геометрии может служить молекула $SnF_2$.

Четыре связывающие пары электронов образуют тетраэдр. По Гиллеспи, это тип $AX_4$. Угол X-A-X составит 109°28′. Типичными представителями этого типа молекул являются молекулы $CH_4$, $SnF_4$, ион $BeF_4^{2-}$. Последовательно уменьшая число связывающих пар электронов и увеличивая число неподеленных электронных пар, для молекул типа $AX_3E$ приходим к их тригональному пирамидальному строению, а для молекул типа $AX_2E_2$ – к угловому. Это, согласно третьему положению теории Гиллеспи, приводит к уменьшению валентного угла. Примером молекулы типа $AX_3E$ является молекула аммиака $NH_3$ (валентный угол 107°), а типа $AX_2E_2$ – молекула воды $H_2O$ (104,5°).

Координационное число пять реализуется в молекулах типа $AX_5$ ($sp^3d$-гибридизация). Примерами подобных молекул являются пентафторид и пентахлорид фосфора ($PF_5$, $PCl_5$). Пять атомов галогенов в пространстве занимают вершины тригональной бипирамиды. Три атома располагаются в экваториальной плоскости, образуя равнобедренный треугольник, а два – соответственно над и под этой плоскостью. Расстояние A–X от центра молекулы до одной из вершин пирамиды, называемое аксиальным, больше аналогичного экваториального. Валентный угол между связями, лежащими в экваториальной плоскости, равен 120°, а в аксиальной – 180°.

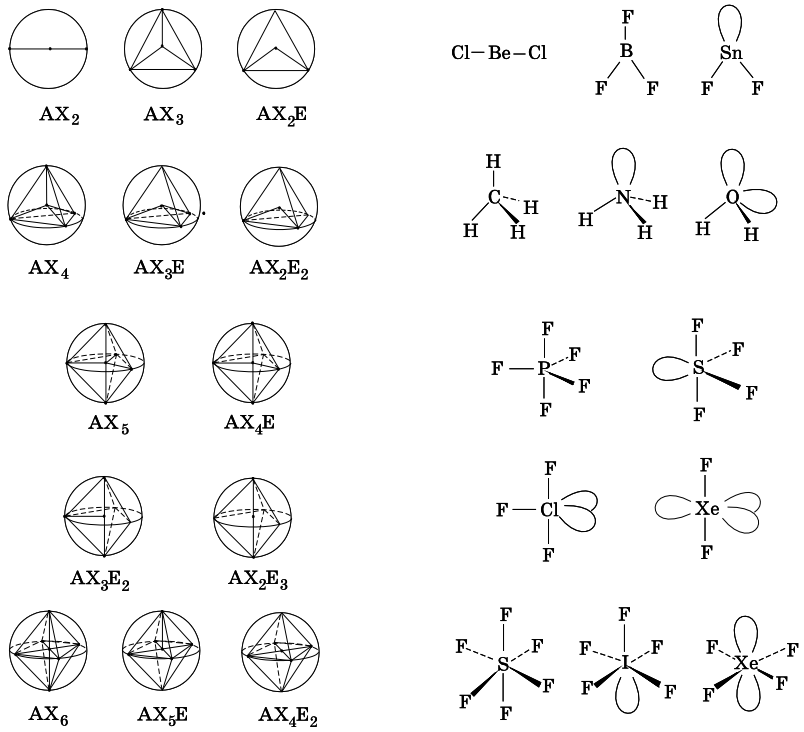



**Рис. 14.** Зависимость геометрии молекул от расположения атомов и электронных пар на поверхности валентной сферы.

При выводе геометрической формы молекул, являющихся производными от тригональной бипирамиды, для неподеленных электронных пар возникают две альтернативные возможности расположения. При аксиальном расположении она испытывает отталкивание от трех близлежащих атомов, а в экваториальной – от двух. Поэтому первые неподеленные пары электронов всегда занимают экваториальное положение как энергетически наиболее выгодное. Примером может служить молекула тетрафторида серы $SF_4$, которая имеет форму качелей (или **бисфеноида**). В молекулах типа $AX_3E_2$, таких, как $ClF_3$ или $ICl_3$, вторая неподеленная электронная пара располагается также в экваториальной плоскости. Поэтому все четыре атома находятся в одной плоскости, напоминая по форме букву Т. За счет того, что неподеленная пара электронов занимает область пространства большего размера, происходит искажение соответствующих валентных углов в сторону их уменьшения. Третья неподеленная пара электронов, также занимая положение в экваториальной плоскости, преобразует Т-образную молекулу в линейную. Представителем молекул типа $AX_2E_3$ является молекула $XeF_2$.

***Таблица 14***

Строение молекул по теории Гиллеспи

| Число электронных пар | Координация | **n** | **m** | Тип молекул | Форма молекул | Примеры |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Линейная | 2 | 0 | $AX_2$ | Линейная | $BeH_2$, $BeCl_2$ |
| 4 | Тетраэдр | 4 | 0 | $AX_4$ | Тетраэдр | $CH_4$, $SiCl_4$ |
| | | 3 | 1 | $AX_3E$ | Тригональная пирамида | $NH_3$, $PCl_3$ |
| | | 2 | 2 | $AX_2E_2$ | Угловая | $H_2O$, $SCl_2$ |
| 5 | Тригональная бипирамида | 5 | 0 | $AX_5$ | Тригональная бипирамида | $PCl_5$, $AsF_5$ |
| | | 4 | 1 | $AX_4E$ | Бисфеноид | $SF_4$ |
| | | 3 | 2 | $AX_3E_2$ | Т-образная | $ClF_3$ |
| | | 2 | 3 | $AX_2E_3$ | Линейная | $XeF_2$ |
| 6 | Октаэдр | 6 | 0 | $AX_6$ | Октаэдр | $SF_6$ |
| | | 5 | 1 | $AX_5E$ | Квадратная пирамида | $BrF_5$ |
| | | 4 | 2 | $AX_4E_2$ | Плоский квадрат | $XeF_4$ |

Наиболее выгодное размещение шести атомов X вокруг центрального атома A – октаэдрическое ($sp^3d^2$ или $d^2sp^3$-гибридизация). Молекулы типа $AX_6$, например $SF_6$ (или ион $PF_6^-$), имеют форму октаэдра. Первая неподеленная пара электронов занимает любую из вершин октаэдра, превращая его в квадратную пирамиду. Примером молекулы типа $AX_5E$ может служить $IF_5$. Для второй электронной пары имеются две возможности расположения: по соседству с первой (цис-положение) и напротив нее (транс-положение). Максимальное отталкивание заставляет принять транс-ориентацию двух электронных пар. Вследствие этого молекулы типа $AX_4E_2$ имеют форму квадрата, например, $XeF_4$. Увеличивая дальше число неподеленных пар, для молекул типа $AX_3E_3$ и $AX_2E_4$ легко прийти к выводу соответственно о Т-образном и линейном их строении. Примеры веществ с таким типом молекул неизвестны.

Аналогичным образом, исходя из теории максимального отталкивания электронных пар, можно предсказать строение молекул с числом электронных пар более шести. Но соединения такого состава в дальнейшем практически не будут встречаться, и поэтому мы ограничимся лишь рассмотрением геометрии молекул, описанных выше.

Теория валентных связей и максимального отталкивания электронных пар обладает предсказательной силой лишь в обосновании геометрии молекул. Объяснить же многие другие экспериментальные факты этот метод не может. Он несостоятелен при описании электронодефицитных молекул, таких как бороводороды, с нечетным числом электронов. Он также испытывает большие трудности при объяснении цвета соединений и предсказании их магнитных свойств, в частности, парамагнетизма молекулы кислорода, которая с точки зрения метода валентных связей должна быть диамагнитной.

## 3.3. Метод молекулярных орбиталей

Большей предсказательной силой обладает метод молекулярных орбиталей (МО). В нем молекула рассматривается как единая система ядер и электронов. Последние находятся в общем пользовании всех ядер атомов, образующих молекулу. Таким образом, метод МО химическую связь рассматривает как **многоцентровую и многоэлектронную**. В этом случае для приближенного решения уравнения Шредингера волновая функция, соответствующая молекулярной орбитали, задается как линейная комбинация атомных орбиталей, т. е. как сумма и разность атомных волновых функций с коэффициентами, указывающими на долю их вклада в образование молекулярной орбитали:

$$\Psi_+ = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2\,,$$
$$\Psi_- = c_3\Psi_1 - c_4\Psi_2\,.$$

Полученный метод получил название **линейной комбинации атомных орбиталей** (ЛКАО-МО).

В методе ЛКАО МО для образования устойчивой молекулярной орбитали необходимо, чтобы энергии атомных орбиталей были близки друг к другу. Кроме того, нужно, чтобы их симметрия не сильно отличалась. При выполнении этих двух требований коэффициенты $c_1$ и $c_2$ близки по своим значениям, а это, в свою очередь, обеспечивает максимальное перекрывание электронных облаков. При сложении атомных орбиталей образуется молекулярная орбиталь, энергия которой понижается относительно энергий атомных орбиталей. Такая молекулярная орбиталь называется **связывающей**. Волновая функция, соответствующая связывающей орбитали, получается в результате сложения волновых функций с одинаковым знаком. Электронная плотность при этом концентрируется между ядрами, и волновая функция принимает положительное значение. При вычитании атомных орбиталей энергия молекулярной орбитали повышается. Эта орбиталь называется **разрыхляющей.** Электронная плотность в этом случае располагается преимущественно за ядрами, а между ними имеются точки, в которых она равна нулю. Волновая функция в двух образовавшихся электронных облаках имеет противоположные знаки, что хорошо видно из схемы образования связывающей и разрыхляющей орбиталей, приведенной на рис. 15:

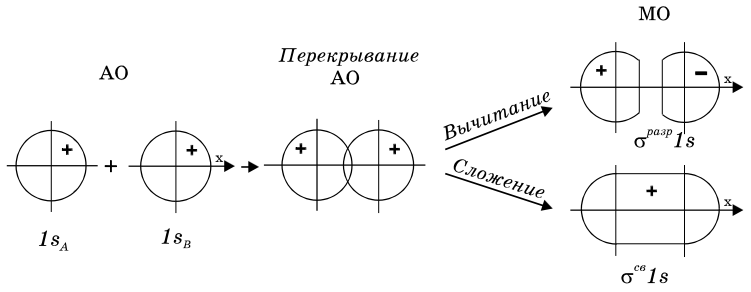



**Рис. 15.** Схема образования связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей.

Если атомная орбиталь одного из атомов вследствие большой разницы в энергии или симметрии не может взаимодействовать с атомной орбиталью другого атома, она переходит в энергетическую схему молекулярных орбиталей молекулы с энергией, соответствующей ей в атоме. Орбиталь этого типа называется **несвязывающей.**

Классификация орбиталей на σ или π производится в соответствии с симметрией их электронных облаков, аналогично σ- и π-связям в методе валентных связей. σ-орбиталь имеет такую симметрию электронного облака, при которой ее поворот вокруг оси, соединяющей ядра, на 180° приводит к орбитали, по форме не отличимой от первоначальной. Знак волновой функции при этом не меняется. В случае же π-орбитали при повороте ее на 180° знак волновой функции меняется на противоположный. Отсюда следует, что *s*-электроны атомов при взаимодействии между собой могут образовывать только σ-орбитали, а три *p*-орбитали атома – одну σ- и две π-орбитали, причем σ-орбиталь возникает при взаимодействии $p_X$-атомных орбиталей, а π-орбиталь – при взаимодействии $p_Y$ и $p_Z$. Молекулярные π-орбитали повернуты относительно межъядерной оси на 90°. Здесь наблюдается полная аналогия с методом валентных связей.

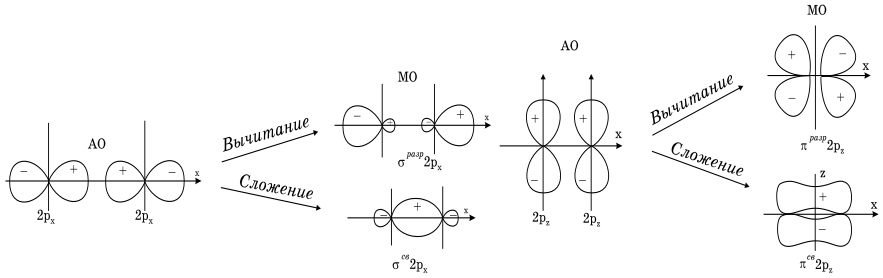



**Рис. 16.** Схема образования связывающих и разрыхляющих орбиталей для *2p*-атомных орбиталей.

Для того чтобы отличать связывающие и разрыхляющие орбитали друг от друга, а также их происхождение, принята следующая система обозначений. Связывающая орбиталь обозначается сокращением «св», располагающимся справа вверху после греческой буквы, обозначающей орбиталь, а разрыхляющая – соответственно

«разр». Принято еще одно обозначение: звездочкой помечаются разрыхляющие орбитали, а без звездочки – связывающие. После обозначения молекулярной орбитали пишется обозначение атомной орбитали, которой молекулярная обязана своим происхождением, например, $\pi^{разр}2p_y$. Это означает, что молекулярная орбиталь π-типа, разрыхляющая, образовалась при взаимодействии $2p_y$-атомных орбиталей (см. рис. 16):

При рассмотрении электронного строения молекулы с точки зрения метода молекулярных орбиталей (МО) нужно руководствоваться следующими **правилами**:

1. Электроны в молекуле, как и в атоме, занимают соответствующие орбитали, которые характеризуются своим набором квантовых чисел;

2. Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей, участвующих в их образовании;

3. Распределение электронов по молекулярным орбиталям, так же как и в атоме, подчиняется принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда;

4. Для молекул, образованных атомами одного химического элемента (гомоядерных), выигрыш в энергии за счет образования связывающей орбитали почти полностью компенсируется повышением энергии разрыхляющей орбитали (рис. 17):

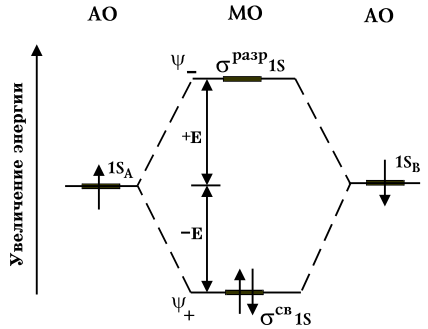



**Рис. 17.** Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гомоядерных молекул (на примере молекулы водорода)

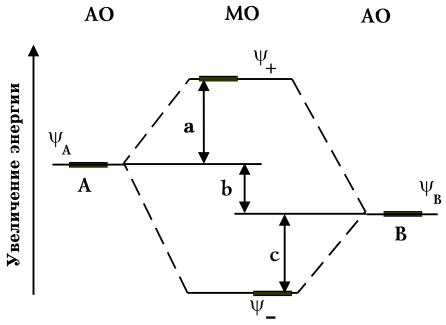



**Рис. 18.** Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гетероядерной молекулы.

5. В гетероядерных (разноэлементных) молекулах связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям более электроотрицательного атома (B), а разрыхляющие – ближе к орбитали менее электроотрицательного атома (A). Разность в энергиях исходных атомных орбиталей (b) равна полярности связи. Эта разность является мерой ионности связи, а разность в энергиях между связывающей орбиталью и атомной орбиталью более электроотрицательного атома (c) определяет ковалентность связи. (см. рис. 18).

6. Кратность химической связи равна половине разности числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях, и числа электронов на разрыхляющих.

Для примера разберем энергетические диаграммы и электронное строение гетероядерных и гомоядерных молекул и ионов, образованных двумя атомами элементов первого и второго периодов Периодической системы.

**Гомоядерные молекулы и ионы**

У элементов первого периода валентной орбиталью является 1*s*-орбиталь. Эти две атомных орбитали образуют две σ-молекулярные орбитали – связывающую и разрыхляющую. Рассмотрим электронное строение молекулярного иона $H_2^+$. Он имеет один электрон, который будет занимать более энергетически выгодную *s*-связывающую орбиталь. В соответствии с правилом подсчета кратности связи, она равна 0,5. Дробное значение кратности связи объяснить в рамках метода валентных связей невозможно, т.к., согласно этой теории, кратность связи должна иметь целочисленные значения.

Так как в ионе имеется один неспаренный электрон, $H_2^+$ обладает парамагнитными свойствами. Электронное строение этого иона запишется по аналогии с электронным строением атома так: $\sigma^{св}1s^1$.

Появление второго электрона на σ-связывающей орбитали приведет к энергетической диаграмме, описывающей молекулу водорода, возрастанию кратности связи до единицы и диамагнитным свойствам. Возрастание кратности связи повлечет за собой и увеличение энергии диссоциации молекулы $H_2$, и более короткое межъядерное расстояние по сравнению с аналогичной величиной у иона водорода. Электронное строение $H_2$ можно записать так: $\sigma^{св}1s^2$.

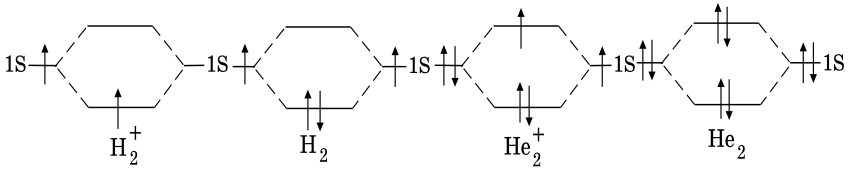



**Рис.19.** Энергетические диаграммы частиц $H_2^+$ и $H_2$.

Двухатомная молекула $He_2$ не существует, так как имеющиеся у двух атомов гелия четыре электрона располагаются на связывающей и разрыхляющей орбиталях, что приводит к нулевой кратности связи. Но в то же время ион $He_2^+$ устойчив, и кратность связи в нем равна 0,5. Так же, как и ион водорода, этот ион обладает парамагнитными свойствами.

У элементов второго периода появляются еще четыре атомных орбитали: 2*s*, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, которые принимаюти участие в образовании молекулярных орбиталей. Различие в энергиях 2*s*- и 2*p*-орбиталей велико, и они не взаимодействуют между собой с образованием молекулярных орбиталей. Эта разница в энергиях при переходе от первого элемента периода к последнему увеличивается. В связи с этим обстоятельством электронное строение двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода будет описываться двумя энергетическими диаграммами, отличающимися порядком расположения на них $\sigma^{св}2p_x$ и $\pi^{св}2p_{y,z}$. При относительной энергетической близости 2*s*- и 2*p*-орбиталей, наблюдаемой в начале периода, включая атом азота, электроны, находящиеся на $\sigma^{разр}2s$- и $\sigma^{св}2p_x$-орбиталях, взаимно отталкиваются. Поэтому $\pi^{св}2p_y$- и $\pi^{св}2p_z$-орбитали оказываются энергетически более выгодными, чем $\sigma^{св}2p_x$-орбиталь. На рис. 20 представлены обе диаграммы. Так как участие 1*s*-электронов в образовании химической связи незначительно, их можно не учитывать при электронном описании строения молекул, образованных элементами второго периода.

Представленные на рис. 20 энергетические диаграммы, подтвержденные спектроскопическими данными, показывают следующий порядок размещения молекулярных орбиталей с увеличением энергии от $Li_2$ до $N_2$ включительно:

$$\sigma^{св}1s < \sigma^{разр}1s < \sigma^{св}2s < \sigma^{разр}2s < \pi^{св}2p_y = \pi^{св}2p_z < \sigma^{св}2p_x < \pi^{разр}2p_y < \pi^{разр}2p_z < \sigma^{разр}2p_x,$$

а от $O_2$ и далее:

$$\sigma^{св}1s < \sigma^{разр}1s < \sigma^{св}2s < \sigma^{разр}2s < \sigma^{св}2p_x < \pi^{св}2p_y = \pi^{св}2p_z < \pi^{разр}2p_y < \pi^{разр}2p_z < \sigma^{разр}2p_x.$$

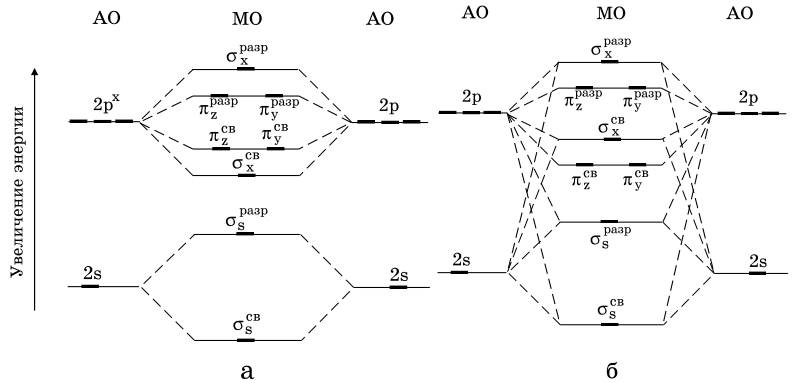



**Рис. 20.** Энергетические диаграммы уровней двухатомных молекул при значительном и незначительном энергетическом различии атомных 2s- и 2p-орбиталей

Второй период открывают литий и бериллий, у которых внешний энергетический уровень содержит лишь *s*-электроны. Для этих элементов схема молекулярных орбиталей практически не будет отличаться от энергетических диаграмм молекул и ионов водорода и гелия. Разница лишь в том, что у последних она построена из 1*s*-орбиталей, а у $Li_2$ и $Be_2$ – из 2*s*-орбиталей. 1*s*-электроны лития и бериллия можно рассматривать как несвязывающие, т. е. принадлежащие отдельным атомам. Здесь

наблюдаются те же закономерности в изменении порядка связи, энергии диссоциации и магнитных свойств. Ион $Li_2^+$ имеет один неспаренный электрон, расположенный на $\sigma^{св}2s$-орбитали – ион парамагнитен. Появление второго электрона на этой орбитали приведет к увеличению энергии диссоциации молекулы $Li_2$ и возрастанию кратности связи с 0,5 до 1. Магнитные свойства приобретут диамагнитный характер. Третий *s*-электрон расположится на $\sigma^{разр}$-орбитали, что способствует уменьшению кратности связи до 0,5 и, как следствие этого, понижению энергии диссоциации. Такое электронное строение имеет парамагнитный ион $Be_2^+$ (или $Li_2^-$). Молекула $Be_2$, так же как и $He_2$, не может существовать из-за нулевого порядка связи. У этих молекул число связывающих электронов равно числу разрыхляющих.

Дальнейшее заполнение молекулярных энергетических уровней для двухатомных гомоядерных молекул и некоторых ионов элементов второго периода показано на рис. 21.

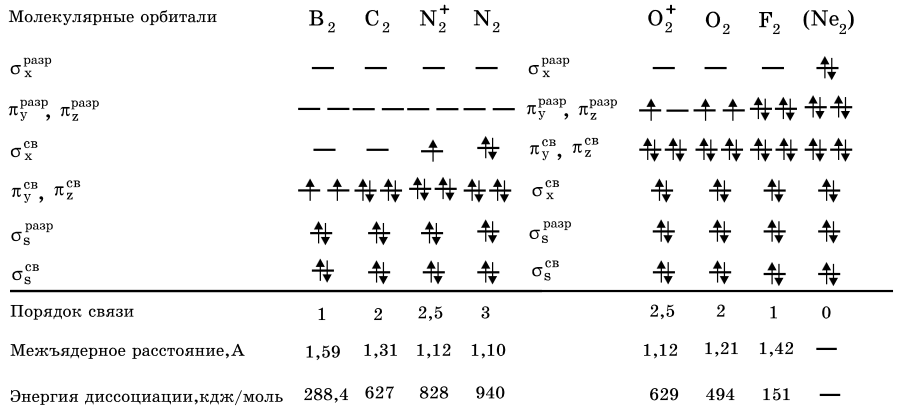



**Рис. 21.** Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов элементов второго периода Периодической системы

Как видно из рисунка, по мере заполнения связывающих орбиталей энергия диссоциации молекул увеличивается, а с появлением электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшается. Ряд заканчивается нестабильной молекулой $Ne_2$. Из рисунка также видно, что удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к повышению кратности связи и, как следствие, к увеличению энергии диссоциации и уменьшению межъядерного расстояния (сравните энергетические диаграммы следующих пар молекул и ионов: $O_2^+$, $O_2$, $N_2^+$, $N_2$). Ионизация молекулы, сопровождаемая удалением связывающего электрона, дает прямо противоположный эффект.

**Гетероядерные молекулы**

Из двухатомных гомоядерных молекул самой прочной является молекула азота, кратность связи в которой равна трем. Логично предположить, что у гетероядерных молекул и однозарядных ионов, имеющих одинаковое число электронов с $N_2$ – четырнадцать, – кратность связи будет такой же. Такими молекулами являются CO,

BF, BeNe и ионы $CN^-$, $NO^+$, $CF^+$, $BO^-$. По аналогии с молекулой азота, они должны обладать высокими значениями энергий диссоциации. Такой вывод нетрудно сделать, распространяя схему молекулярных орбиталей гомоядерных молекул на гетероядерные. При этом надо учитывать, что σ- и *p*-орбитали с увеличением заряда ядра понижают свою энергию, а расщепление между ними по энергии растет.

Вследствие этого появляются существенные отличия в образовании молекулярных орбиталей у некоторых гетероядерных молекул от гомоядерных. Проиллюстрируем это утверждение на примере изоэлектронных иона $NO^+$ и молекулы CO.

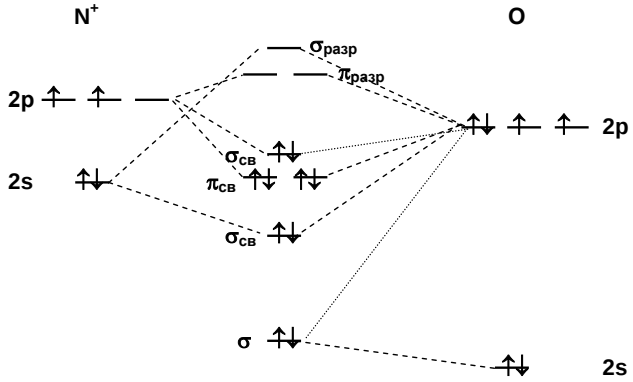



**Рис. 22.** Энергетическая диаграмма для иона $NO^+$.

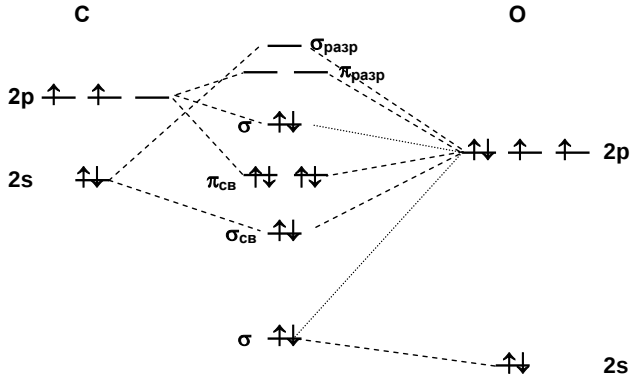



**Рис. 23.** Энергетическая диаграмма для молекулы CO.

Поскольку заряды ядер атомов азота и кислорода отличаются на единицу, их атомные орбитали несколько отличаются по энергии. 2*s*-орбиталь кислорода располагается значительно ниже 2*s*-орбитали азота, следствием чего является крайне слабое их взаимодействие, приводящее к образованию несвязывающей σ-орбитали, энергия которой практически не отличается от атомной 2*s*-орбитали кислорода. В то же время энергии 2*p*-орбиталей кислорода и 2*s*-орбитали азота близки. Эта близость приводит к образованию двух орбиталей: σ-связывающей и σ-разрыхляющей. 2*p*-

орбитали кислорода при этом способны взаимодействовать как с 2*s*-, так и с 2*p*-орбиталями азота, что отражается на энергетической диаграмме (см. рис. 22).

Рассмотрим молекулу CO. Все орбитали атома кислорода по энергии расположены *существенно* ниже, чем соответствующие атомные орбитали атома углерода, т. к. заряд ядра кислорода на две единицы больше. Результатом этих энергетических различий будет отличие молекулярных орбиталей CO от молекулярных орбиталей иона $NO^+$ (см. рис. 23). Если верхняя занятая σ-орбиталь в ионе $NO^+$ обладает ярко выраженным связывающим характером, то в молекуле CO эта орбиталь является практически несвязывающей (слаборазрыхляющей по отношению к кислороду). Поэтому ион $CO^+$ имеет энергию диссоциации несколько большую, чем молекула CO.

Образование других перечисленных выше молекул и ионов сомнительно, т. к. в них энергетические различия еще больше, чем у CO.

**Металлическая связь.** В отличие от ионных и ковалентных соединений, металлы отличаются высокой электропроводностью и теплопроводностью. Высокая электропроводность указывает на то, что электроны могут свободно передвигаться во всем объеме металла. Иными словами металл можно рассматривать как кристалл, в узлах решетки которого расположены ионы, связанные электронами, находящимися в общем пользовании, т. е. в металлах имеет место сильно делокализованная химическая связь. Совокупность электронов, обеспечивающих эту связь, называют электронным газом.

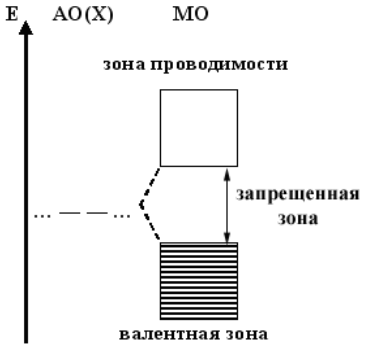



**Рис. 24.** Энергетические зоны в кристалле, образованные атомными орбиталями.

Более общий подход к представлению о ионных, ковалентных и металлических кристаллах можно получить, применяя к ним метод молекулярных орбиталей. Предположим, что твердое тело представляет из себя единую молекулу, образованную большим числом атомов. Внешние орбитали этих атомов при взаимодействии образуют связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Энергетическую зону, образованную связывающими молекулярными орбиталями, называют **валентной зоной.** Зона, объединяющая разрыхляющие орбитали, называется **зоной проводимости**. Энергетические различия электронов в пределах зоны малы, и изменение их энергии в зоне можно представить как непрерывную полосу энергии. Между зоной проводимости и валентной зоной отсутствуют какие-либо уровни энергий. Поэтому там электроны находиться не могут. Энергетическая «щель», разделяющая валентную зону и зону проводимости, носит название **запрещенной зоны.**

Электропроводность в твердом теле обеспечивается преодолением электронами запрещенной зоны, т. е. протекание электрического тока обеспечивается переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. В зависимости от ширины запрещенной зоны все твердые тела можно разделить на три класса: диэлектрики (изо-

ляторы), полупроводники и проводники – металлы. Для **диэлектриков** ширина запрещенной зоны составляет более 3 электронвольт, для **полупроводников** она лежит в пределах от 0,1 до 3 эВ. В **металлах** вследствие перекрывания валентной зоны и зоны проводимости запрещенная зона отсутствует.

### После прочтения главы 3 Вы должны знать, что…

Химическая связь образуется за счет электростатических взаимодействий. Ее виды различаются:

– по симметрии (σ-, π-, δ-);

– по характеру распределения электронной плотности между атомами (ионная, ковалентная полярная, ковалентная неполярная);

– по механизму образования (обменный, донорно-акцепторный).

От вида химической связи в веществе зависит строение его кристаллической решетки (ионная, атомная, молекулярная) и его свойства.

Химическую связь можно описать с точки зрения разных методов:

– Метод валентных связей описывает геометрическое строение молекул на основании теории гибридизации и теории Гиллеспи.

– Метод молекулярных орбиталей позволяет предсказать многие свойства веществ (энергии диссоциации молекул, магнитные свойства, цвет и др.)

### Задачи с разбором

***1.*** *Расположите перечисленные вещества по типу связи от наиболее ионной (слева) до наименее полярной ковалентной (справа): 1)HBr; 2)NaCl; 3)CsI; 4)*$BrCl_3$

Ионная связь образуется между наиболее типичными металлами и неметаллами (атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности). Если рассматривать только главные подгруппы периодической таблицы, исключая инертные газы, то наибольшими неметаллическими свойствами обладают элементы правого верхнего угла таблицы Менделеева, а наибольшими металлическими свойствами - левого нижнего.

Из предложенного ряда соединения металла с неметаллом - NaCl и CsI. Цезий − более типичный металл, чем натрий, но хлор − более типичный неметалл, чем иод. Поэтому можно предположить, что степень ионности связи в этих соединениях примерно одинакова. Для более точного ответа необходимо привлечь численные значения электроотрицательности.

Соединения неметаллов с неметаллами имеют ковалентную связь. Бром и хлор находятся в одной группе Периодической системы, а значит, отличаются по электроотрицательности друг от друга меньше, чем от водорода. Поэтому связь в HBr более полярна, чем в $BrCl_3$.

*Ответ*: 2≈3, 1, 4.

***2.*** *Сколько электронов находится условно на внешнем уровне атома фосфора в молекуле $PH_3$ ?*

Число электронов на внешнем уровне свободного атома элемента главной подгруппы Периодической таблицы равно номеру группы. Но здесь нам следует рассматривать не просто атом фосфора, а фосфор в молекуле фосфина, т.е. после образования трех ковалентных связей с водородами.

Почему вообще образуются ковалентные связи? Атому фосфора не хватает трех электронов до устойчивой конфигурации инертного газа, атому водорода − одного электрона. Связь образуется по обменному механизму за счет *3p*-электрона фосфора и *1s*-электрона водорода. Эта электронная пара теперь входит в электронную оболочку как фосфора, так и водорода. То есть, присоединяясь к P, H приобретает электронную конфигурацию He (2 электрона), а P после присоединения трех атомов H получает от них три дополнительных электрона и приобретает электронную конфигурацию Ar (8 электронов).

Почему в формулировке вопроса присутствует слово «условно»? Потому что он задается в рамках определенной теории − теории валентных связей, а любая теория описывает реальность не абсолютно исчерпывающе. На самом деле молекулу не совсем корректно считать конструкцией из атомов, у каждого из которых свои электроны. Молекула – это единая система электронов и ядер. Это учитывает более сложная теория молекулярных орбиталей.

*Ответ*: 8 электронов.

***3.*** *Какие частицы находятся в узлах кристаллической решетки кремния? Почему?*

Кремний − простое вещество, неметалл, а значит, его атомы образуют друг с другом ковалентные связи. У него на внешнем уровне 4 электрона, поэтому компактную молекулу $Si_2$ он в кристалле образовывать не будет, т.к. образование 4 связей между двумя атомами геометрически невозможно. Следовательно, в узлах решетки находятся не молекулы, а атомы, связанные друг с другом прочными ковалентными связями. Такой кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу $Si_{oo}$.

*Ответ*: из атомов.

***4.*** *Какое вещество имеет минимальную температуру кипения? 1)$NH_3$; 2)$PH_3$; 3)$AsH_3$; 4)$SbH_3$.*

В общем случае, чем компактнее молекула члена гомологического ряда, тем ниже его температуры плавления и кипения. Но в рядах водородных соединений F, O или N существует аномалия из-за образования водородных связей между молекулами. При плавлении и кипении тратится лишняя энергия для разрыва этих дополнительных связей, и температуры плавления и кипения оказываются завышены. Поэтому минимальную температуру кипения в данном случае имеет $PH_3$.

*Ответ*: 2.

***5.*** *Приведите пример неполярной молекулы, имеющей полярную ковалентную связь.*

Полярность объясняется асимметрией электронной плотности. Поэтому молекула, состоящая из атомов, связанных полярными ковалентными и даже почти ионными связями, может в целом оказаться неполярной, если атомы будут симметрично расположены в ней, т.е. центры положительных и отрицательных зарядов будут совпадать.

В качестве ответа можно предложить метан $CH_4$ (атом C в центре тетраэдра из атомов H), $BF_3$ (атом B в центре плоского треугольника из атомов F), $CO_2$ (линейная молекула O=C=O).

При решении задач такого типа часто допускаются ошибки, связанные с тем, что графическая формула (отражающая порядок соединения атомов) принимается за отражение геометрии молекулы. Рассмотрим в качестве примера молекулу воды: H-O-H. Необходимо учитывать, что, кроме двух связей с атомами H, у атома O есть еще 2 неподеленные электронные пары. Все 4 электронные пары, как связывающие, так и несвязывающие, взаимно отталкиваются, образуя фигуру, близкую к тетраэдру с атомом кислорода в центре. Поэтому молекула воды имеет угловое строение.

***6.*** *Приведите пример соединения, в котором одновременно присутствуют почти чисто ионные и почти чисто ковалентные связи.*

С чем связана оговорка в условии – «почти чисто»? Дело в том, что нет четкой границы между ионной и ковалентной полярной связью. Ионную связь можно рассматривать как крайний случай полярной связи: общая электронная пара настолько сильно смещается к более электроотрицательному атому, что может считаться принадлежащей ему полностью. Однако при таком рассмотрении ионная связь становится математической абстракцией, потому что даже в соединениях самых типичных металлов с самыми типичными неметаллами (как, например, CsF) эффективный положительный заряд на атоме цезия (и, соответственно, модуль отрицательного заряда на атоме фтора) меньше 1.

Мы условно считаем, что ионная связь образуется между атомами, резко отличающимися по электроотрицательности, т.е. типичными металлами и типичными неметаллами, а атомы, близкие по электроотрицательности (два неметалла), образуют ковалентную связь.

Значит, если в веществе присутствуют связи металл – неметалл и неметалл – другой неметалл, оно удовлетворяет условию. Это, например, соли кислородсодержащих кислот: $Na_2SO_4$, $CaCO_3$ и т.п.

Ион аммония $NH_4^+$ очень похож на катионы натрия и калия, несмотря на то, что состоит из атомов неметаллов. Связь между атомами N и H ковалентная, а связь между ионом аммония и любым анионом – ионная. То же самое можно сказать про ионы алкиламмония, например, диметиламмоний $(CH_3)_2NH_2^+$, этиламмоний $C_2H_5NH_3^+$ и др. Таким образом, соли аммония или алкиламмония также удовлетворяют условию.

***7.*** *Определите валентность и степень окисления азота в $NH_4Cl$; кислорода в $O_2$.*

**Валентность** − это число связей, образуемое атомом. **Степень окисления** − формальная величина: это условный заряд, приобретаемый атомом при условии, что все связи между неодинаковыми атомами − ионные). В отличие от валентности, степень окисления может быть отрицательной или дробной.

Хлорид аммония − ионное соединение, состоящее из ионов $NH_4^+$ и $Cl^-$. Сразу ясно, что степень окисления хлора -1. Валентность для ионных соединений не имеет смысла, т.к. ионная связь ненасыщаема: каждый катион в кристаллической решетке притягивает все близлежащие анионы, а любой анион связан со всеми близлежащими катионами. Но внутри иона аммония связи ковалентные. Азот связан с 4 атомами водорода, следовательно, его валентность IV. Степень окисления водорода +1, т.к. водород одновалентен и азот электроотрицательнее водорода.

Как определить степень окисления азота? При образовании иона аммония к аммиаку присоединяется $H^+$, не вносящий в связь своих электронов. Значит, смещение электронов от водорода к азоту происходит только по трем связям, и степень окисления будет -3. Можно использовать и другой способ. Заряд иона аммония +1, значит, сумма степеней окисления составляющих его атомов должна быть +1:

$$ст.ок.(N) + 4 \cdot ст.ок.(H) = +1.$$

Подставляем значение степени окисления водорода:

$$ст.ок.(N) + 4 \cdot (+1) = +1,$$

$$ст.ок.(N) = +1-4 = -3.$$

Атомы O в молекуле кислорода связаны двойной связью, значит, валентность кислорода равна II. А степень окисления атомов в простом веществе нулевая, т.к. ни полярных, ни ионных связей в нем нет, и электроны никуда не смещаются.

*Ответ*: *ст.ок.*(N) = -3, валентность (N) = IV; *ст.ок.*(O) = 0, валентность (O) = II.

***8.*** *Какая молекула может иметь атом с $sp^3d$-гибридизацией? 1)$NO_2$; 2)$PCl_5$; 3)$HClO_4$; 4)$H_3BO_3$.*

Для ответа на этот вопрос даже не нужно знать, что такое гибридизация. Здесь важно то, что *d*-подуровень, участвующий в $sp^3d$-гибридизации, появляется лишь на 3-м электронном уровне (у элементов III периода). Поэтому атомы, принадлежащие периодам с номером III и выше, могут иметь такую гибридизацию. В данном случае это фосфор в соединении 2.

*Ответ*: 2.

***9.*** *Определите гибридизацию атома азота в аммиаке.*

Рассмотрим внешний электронный уровень атома азота:

| ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ |
|---|---|---|---|
| *2s* | *2p* | | |

При образовании 3 связей с атомами водорода в $NH_3$ образуются 3 общих (связывающих) электронных пары. Также у азота есть неподеленная электронная пара. Итак, всего на внешнем уровне атома азота в молекуле аммиака условно находится 4 электронных пары:

| ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
|---|---|---|---|
| *2s* | *2p* | | |

Они будут отталкиваться друг от друга, деформируясь при этом и изменяя свою энергию. Поскольку в процессе участвуют одна электронная пара *s*-орбитали и три электронных пары *p*-орбиталей, то гибридизация атома азота $sp^3$.

*Ответ*: $sp^3$.

***10.*** *Определите геометрию молекулы аммиака на основании теории Гиллеспи.*

Найдем общее число валентных электронов: 5e(N) + 3·1e(H) = 8e, что составляет 4 электронных пары. Число связывающих электронных пар – 3 (атом азота связан с тремя атомами водорода). Число несвязывающих (неподеленных) электронных пар: 4 – 3 = 1. Следовательно, тип молекулы $AB_3E$. Электронные пары расположены по тетраэдру вокруг атома азота.

Но геометрия молекулы – не тетраэдр, поскольку она определяется взаимным расположением атомов, а не электронных пар. Одна из электронных пар не связывает атомы, соответствующий угол тетраэдра оказывается пустым. Таким образом, молекула представляет собой тригональную пирамиду с основанием из атомов H и с атомом N в вершине.

*Ответ*: тригональная пирамида.

***11*.*** *Угол H-N-H в молекуле аммиака (см. задачи 9, 10) больше или меньше тетраэдрического ($109^o28'$)? Почему?*

Валентный угол в молекуле аммиака меньше тетраэдрического, поскольку, согласно теории Гиллеспи, неподеленная электронная пара отталкивает связывающие электронные пары сильнее (занимает больший объем пространства). Угол между неподеленной и связывающей электронными парами в результате будет немного больше тетраэдрического, а валентный угол становится меньше.

***12.*** *Определите гибридизацию атома углерода в формальдегиде.*

Рассмотрим внешний электронный уровень атома углерода:

| ↑↓ | ↑ | ↑ | |
|---|---|---|---|
| *2s* | *2p* | | |

Согласно такой электронной конфигурации, за счет неспаренных электронов углерод может образовать лишь 2 ковалентных связи. Для образования 4 связей один из электронов *2s*-подуровня возбуждается и переходит на *2p*-подуровень:

| ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
|---|---|---|---|
| *2s* | *2p* | | |

На возбуждение затрачивается энергия, однако выделение энергии в результате образования двух дополнительных химических связей с лихвой компенсирует эту затрату.

В молекуле формальдегида $CH_2O$ атом C образует по одной связи с каждым атомом H и двойную связь с атомом O. В результате на внешнем уровне атома C условно находятся 4 связывающих электронных пары:

| ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
|---|---|---|---|
| *2s* | *2p* | | |

Двойная связь образуется за счет перекрывания по σ- и π-типу. Электронная пара π-связи не может участвовать в гибридизации (отталкивании и деформации). Таким образом, в гибридизации принимают участие одна *s*- и две *p*-орбитали. Поэтому гибридизация $sp^2$. Оставшаяся электронная пара на $p_z$-орбитали обеспечивает π-связь.

*Ответ*: $sp^2$.

***13***. Какой угол в молекуле формальдегида (см. задачу 11) больше – H-C-H или H-C-O? Почему?*

Угол H-C-O больше, т.к. связь между углеродом и кислородом двойная, осуществляется двумя электронными парами, и, согласно теории Гиллеспи, отталкивание между нею и электронной парой простой σ-связи сильнее.

***14***. Сколько σ- и π-связей имеется в молекуле $CH_2O$?*

В данной молекуле присутствует одна двойная связь между атомами C и O. Следовательно, в молекуле имеется одна π-связь. Связи между атомами C и H простые, это σ-связи. Кроме того, одна σ-связь входит в состав двойной. Итого, в молекуле 3 σ-связи.

*Ответ*: одна π-, три σ-.

***15.** Определите геометрию молекулы $SO_3$ на основании теории Гиллеспи.*

Найдем общее число валентных электронов: 6e(S) + 3·2e(O) = 12e, что составляет 6 электронных пар. Почему мы прибавляем по 2 электрона от каждого атома кислорода, а не 6? Потому что центральный атом в этой молекуле – сера, именно ее внешний электронный уровень мы рассматриваем полностью, а для кислорода учитываем только те электроны, которые участвуют в связи с серой.

Число связывающих электронных пар – 6 (атом серы связан с тремя двухвалентными атомами кислорода). Из них σ-связывающих – 3 (три электронных пары идут на образование π-связей серы с кислородом). Несвязывающих электронных пар нет. Следовательно, тип молекулы $AB_3$. Электронные пары σ-связей направлены по углам правильного треугольника с атомом серы в центре.

*Ответ*: правильный треугольник с атомом S в центре.

***16.*** *Представьте себе, что существует 4-атомная молекула, в которой каждый атом связан с тремя другими равными по длине связями. Какую форму имеет эта молекула?*

Решение чисто геометрическое. Нужно найти объемную фигуру с 4 углами и одинаковыми по длине ребрами. Естественно, это тетраэдр.

*Ответ*: тетраэдр.

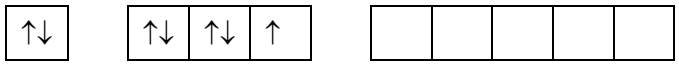
***17*.*** *Какое из веществ может поглощать свет с наибольшей длиной волны (наименьшей энергией)? 1)$Ag_2O$; 2)$Ag_2S$; 3)$Ag_2Se$; 4)$Ag_2Te$.*

Чем больше электронная оболочка атома, тем меньше энергии (в частности, световой) требуется для электронного перехода. Катион во всех предложенных молекулах одинаков, а самый большой анион − $Te^{2-}$. Значит, $Ag_2Te$ будет поглощать свет с минимальной энергией.

*Ответ*: 4.

***18*.*** *Определите гибридизацию*[34] *атома иода в $ICl_3$.*

Рассмотрим внешний электронный уровень атома иода:




[34] Строго говоря, теорию гибридизации **правомерно** использовать только для элементов 2 периода. Для описания строения молекул, образованных другими элементами, можно применять более универсальную теорию отталкивания валентных электронных пар Гиллеспи. Однако часто понятие гибридизации из-за его удобства формально распространяют и на другие элементы.

Видно, что при такой электронной конфигурации иод способен образовать за счет неспаренного электрона только одну связь. Чтобы образовать три связи с атомами хлора, требуется возбуждение одного электрона на *5d*-подуровень:

| ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *5s* | *5p* | | | *5d* | | | | |

После образования трех ковалентных связей на внешнем электронном уровне иода находятся 2 неподеленных и 3 связывающих электронных пары, которые будут отталкиваться друг от друга:

| ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *5s* | *5p* | | | *5d* | | | | |

Гибридизация $sp^3d$, поскольку в гибридизации участвуют одна *s*-, три *p*- и одна *d*-орбиталь.

*Ответ*: $sp^3d$.

***19*.*** *Определите геометрию молекулы $ICl_3$ на основании теории Гиллеспи.*

Найдем общее число валентных электронов: 7e(I) + 3·1e(Cl) = 10e, что составляет 5 электронных пар. Число связывающих электронных пар – 3 (атом иода связан с тремя атомами хлора). Из них σ-связывающих – 3. Число несвязывающих электронных пар: 5 – 3 = 2. Следовательно, тип молекулы $AB_3E_2$. Электронные пары направлены по углам тригональной бипирамиды вокруг атома иода.

Неподеленные электронные пары будут направлены по углам треугольника, потому что они занимают больше пространства, чем связывающие пары, а в этом случае они более удалены от своих ближайших соседей. Таким образом, молекула имеет Т-образную форму с атомом иода на пересечении частей буквы «Т».

*Ответ*: Т-образная форма.

***20*.*** *На основании энергетических диаграмм молекулярных орбиталей определите кратность связи в молекулах и ионах $H_2^+$, $H_2$, $H_2^-$, $He_2$. Какие из этих молекул и ионов обладают парамагнитными свойствами?*

Кратность связи равна половине разности числа электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях:

$$\text{Кратность} = \frac{n_e(\text{св}) - n_e(\text{разр})}{2}$$

$H_2^+$: единственный электрон на связывающей орбитали, кратность = $\frac{1-0}{2}$ = 0,5.

$H_2$: 2 электрона на связывающей орбитали, кратность = $\frac{2-0}{2}$ = 1.

$H_2^-$: 2 электрона на связывающей и 1 на разрыхляющей орбитали, кратность = $\frac{2-1}{2}$ = 0,5.

$He_2$: 2 электрона на связывающей и 2 на разрыхляющей орбитали, кратность = $\frac{2-2}{2}$ = 0.

Парамагнитными свойствами обладают те частицы, которые имеют неспаренные электроны на молекулярных орбиталях, то есть $H_2^+$ и $H_2^-$.

### Задачи для самостоятельного решения

**1.** Расположите перечисленные вещества по типу связи от наиболее ионной (слева) до наименее полярной ковалентной (справа): 1) $AlCl_3$, 2) $I_2$, 3) $CBr_4$, 4) $SrBr_2$, 5) $ICl_3$, 6) RbF, 7) IBr.

**2.** Какие частицы находятся в узлах кристаллической решетки: а) хлорида бария; б) хлорида углерода; в) хлора; г) магния?

**3.** Почему все вещества, имеющие молекулярные кристаллические решетки, обладают низкими температурами плавления и кипения?

**4.** Расположите в порядке повышения температур кипения: 1) HF, 2) HI, 3) HBr, 4) $H_2$, 5) $N_2$.

**5.** Расположите в порядке понижения температур плавления: 1) $SiH_4$; 2) $H_2S$; 3) $MgH_2$; 4) $H_2$; 5) HCl.

**6.** Приведите пример многоатомной (много – это **больше** двух) молекулы с ковалентной неполярной связью.

**7.** Приведите пример молекулы с полярной ковалентной связью между одинаковыми атомами.

**8.** Укажите валентности и степени окисления атомов в $CF_4$, $C_3Cl_8$, $N_2H_4$, $NH_4^+$, $H_2S$, $H_2S_2$, $SO_2$, $SO_2^{2+}$.

**9.** Определите гибридизацию центрального атома и геометрию частицы для: а) $BCl_3$; б) $COCl_2$; в) $OF_2$; г) $BeF_4^{2-}$.

**10.** В хлорсодержащих кислотах HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ хлор образует соответственно 1, 3, 5 и 7 ковалентных связей.

а) Нарисуйте электронные конфигурации атома хлора, позволяющие образовать необходимое число связей для всех 4 случаев.

б) Установите для каждого случая гибридизацию атома хлора и геометрию молекулы.

в) Может ли фтор образовывать 1 связь? 3, 5, 7? Почему?

**11*.** Какое химическое вещество имеет самую низкую температуру кипения?

**12*.** Из чего состоит кристаллическая решетка: а) хлорида фосфора (III); б) хлорида фосфора (V); в) ромбической серы; г) неона?

**13*.** Какое из веществ может поглощать свет с наибольшей длиной волны (наименьшей энергией)? 1) CuI; 2) CuCl; 3) CuF; 4) CuBr.

**14*.** Какое из веществ может поглощать свет с наибольшей длиной волны (наименьшей энергией)? 1) $CrO_3$; 2) $K_2Cr_2O_7$; 3) $K_2CrO_4$; 4) $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

**15*.** Приведите пример молекулы простого вещества с ковалентной полярной связью.

**16*.** Приведите пример вещества с практически неполярной связью между различными атомами.

**17*.** Приведите пример соединения, не содержащего атомов металла, но имеющего ионную связь.

**18*.** Укажите валентности и степени окисления всех атомов в а) $C_2H_5COOH$, б) $C_3H_8CHO$, в) $C_6H_5Cl$, г) пикриновой кислоте, д) фруктозе.

**19*.** Установите гибридизацию центрального атома и геометрию частицы для: а) $AlCl_6^{3-}$; б) $SnCl_2$; в) $AsF_5$; г) $ICl_4^+$; д) $ICl_4^-$; е) $XeF_2$.

**20*.** Установите гибридизацию центрального атома и геометрию молекулы для: а) $SOCl_2$; б) $SO_2Cl_2$; в) $BrF_4Cl$; г) $POCl_3$. Укажите, какие валентные углы отклоняются от идеальных и в какую сторону. Объясните эти отклонения.

**21*.** Сравните геометрию указанных пар молекул. Какой валентный угол больше и почему? а) $NF_3$, $BF_3$; б) $C_2H_2$, $C_2H_4$; в) $CH_4$, $H_2O$; г) $SF_4$, $SF_6$.

**22*.** Сколько σ- и π-связей имеют молекулы: а) $H_2SO_4$; б) $H_3PO_4$; в) $CS_2$; г) $N_2H_2$?

**23*.** На основании теории молекулярных орбиталей предскажите кратность связи в частицах $NO^+$, NO, $NO^-$.

**24*.** Постройте энергетические диаграммы молекулярных орбиталей для иона $CN^-$ и молекулы CN. Определите кратность связи.

# Оглавление

Глава I.....
Основные понятия и законы химии.....3
*1.1. Строение вещества.....3*
*1.2. Количественные соотношения в химии.....11*
*1.3. Химические символы и формулы .....17*
Глава II .....
Строение атома .....27
*2.1. Ранние модели атома.....27*
*2.2. Квантовомеханическая модель строения атома.....34*
Глава III .....
Химическая связь.....50
*3.1. Природа и виды химической связи .....50*
*3.2. Метод валентных связей .....56*
*3.3. Метод молекулярных орбиталей .....63*
.....