

Настоящая книга выдержала три издания и разошлась большим тиражом. Поступающие письма и отзывы от организаций и читателей свидетельствуют о том, что она с успехом используется в качестве учебника студентами химико-технологических и химических специальностей вузов при изучении общих основ химии.

Простота и ясность изложения материала позволяют рекомендовать эту книгу и для лиц, самостоятельно изучающих основы химии.

От издательства

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Настоящая книга - учебник для высших учебных заведений (третье, стереотипное издание). Она написана на основе длительного (около 40 лет) опыта преподавания в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева общей и неорганической химии (курсов «Принципы химии» и «Неорганическая химия»). Книга состоит из трех частей: строение вещества, теоретические основы химических процессов, химия элементов.

Учение о строении вещества излагается на основе представлений квантовой химии. При изучении теории химических процессов широко используются понятия химической термодинамики, в частности решение вопроса о направлении протекания химических реакций дается на основе анализа значений величин фундаментальных термодинамических характеристик процессов ΔG° , ΔH° и ΔS° . Это нововведение было осуществлено в 1969 г. М. Х. Карапетьянцем и теперь стало обычным в практике преподавания химии.

В третьей части книги систематически описана химия элементов, причем для объяснения свойств веществ и закономерностей химических реакций используется материал первых двух частей. Главное внимание уделено соединениям, имеющим большое практическое значение, знание свойств которых необходимо химику-технологу. Сведения о других соединениях, а также о физико-химических свойствах веществ сосредоточены в основном в дополнениях к разделам. В начале разделов указаны характерные степени окисления рассматриваемых элементов и их важнейшие соединения, на которые следует обратить особое внимание.

В книге широко представлены корреляционные зависимости для различных физико-химических свойств веществ, получившие название методов сравнительного расчета Карапетьянца. Как показывает длительный опыт преподавания, понятие об этих методах необходимо инженеру-химику для практических расчетов, оно помогает учащимся формированию представления о взаимосвязи свойств различных элементов, углубляет знание Периодического закона Д. И. Менделеева.

Поскольку данный учебный материал преподается в МХТИ уже несколько десятилетий, он отработан и «устоялся», изменения во втором издании книги по сравнению с первым (1981 г.) сводятся к уточнению некоторых понятий, более совершенному изложению ряда вопросов, освещению новых достижений в химии, некоторому расширению дополнений.

При составлении справочных таблиц и дополнений к разделам использованы данные следующих справочников: *Турова Н. Я.* Справочные таблицы по неорганической химии. Л., Химия, 1977; Термодинамические константы веществ; справочник в 10 выпусках под ред. акад. В. П. Глушко, М., АН СССР, ВИНТИ 1965-1982 г.; *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Справочник по неорганической химии. М., Химия, 1987.

Автор приносит глубокую благодарность рецензенту профессору Ю. Н. Кукушкину за ценные замечания, которые учтены в данном издании, и доценту, канд. хим. наук В. Б. Соколову (МХТИ) за организационную работу, связанную с переизданием книги.

С. И. Дракин

ГЛАВА 1

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1. Атомы. *Атомы* - это наименьшие частицы химических элементов, являющиеся носителями их химических свойств. Согласно основополагающим атомным представлениям, разработанным физиками Резерфордом (Англия), Бором (Дания), Шредингером (Австрия), атомы состоят из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него электронов (электронная оболочка)*.

Электрон - элементарная отрицательная частица, носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда. Заряд электрона (элементарный электрический заряд) равен $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса электрона составляет $9,110 \cdot 10^{-31}$ кг. Число электронов в атомах равно числу положительного заряда ядра, выраженному в единицах элементарного заряда, поэтому атом в целом электронейтрален. При удалении от атома одного или нескольких электронов образуется положительный ион, при присоединении к атому электрона - отрицательный ион.

Ядро атома очень мало: если атом имеет размер порядка 100 пм, то радиусы атомных ядер находятся в пределах 0,001-0,01 пм. Ядра атомов состоят из элементарных частиц двух видов - протонов и нейтронов. *Протон* - стабильная элементарная положительная частица, представляющая собой ядро атома легкого изотопа водорода ${}_1^1\text{H}$ (см. ниже); его положительный заряд равен по абсолютной величине заряду электрона. *Нейтрон* - элементарная незаряженная частица. Масса протона и нейтрона почти одинакова; она больше массы электрона соответственно в 1836,12 и 1838,65 раз. Таким образом, почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Заряд ядра определяется числом находящихся в нем протонов. Сумма числа протонов Z и нейтронов N дает *массовое число* A , т.е. $A = Z + N$.

Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называется *химическим элементом*. Разновидности элементов, атомы которых имеют одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа, называют *изотопами*. Таким образом, изотопы данного элемента отличаются друг от друга числом нейтронов в ядрах их атомов. Массовое число и заряд ядра атомов изотопов обозначают соответственно верхним и нижним индексами слева у символа химического-элемента, например ${}_{11}^{23}\text{Na}$. Массу атомов (молекул) принято выражать в виде относительной величины в атомных единицах массы (относительная атомная или молекулярная масса). В настоящее время относительные атомные и молекулярные массы выражают в углеродных единицах. *Углеродная единица* - это 1/12 часть массы атома изотопа углерода ${}_6^{12}\text{C}$.

* Существует система, состоящая из позитрона и электрона (элемент позитроний). *Позитрон* - элементарная частица, аналогичная электрону, только имеющая положительный заряд. Известны также различные мезоатомы, которые вместо электрона имеют другую элементарную частицу - μ -мезон. *Позитроний* и мезоатомы малоустойчивы, среднее время их жизни составляет $\approx 10^{-6}$ с.

Идея о том, что все тела состоят из предельно малых и далее неделимых частиц - атомов, обсуждалась еще в Древней Греции. Современное представление об атомах как мельчайших частицах химических элементов, способных связываться в более крупные частицы - молекулы, из которых состоят вещества, было впервые высказано М. В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии»; эти взгляды он пропагандировал на протяжении всей своей научной деятельности. В начале XIX в. Д. Дальтон (Англия) использовал представления об атомно-молекулярном строении вещества (в отличие от М. В. Ломоносова он не допускал возможности образования молекул из одинаковых атомов) для объяснения количественных соотношений, в которых вещества вступают в реакции друг с другом (эти данные во времена М. В. Ломоносова не были известны). Дальтон ввел представление об относительных массах атомов. Работы Дальтона спустя несколько лет после их опубликования привлекли внимание большого числа исследователей; с этого времени началось широкое использование атомно-молекулярных представлений в химии и физике.

2. Моль, число Авогадро. За единицу количества вещества принят *моль* - количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (атомов, ионов, молекул и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C . Число частиц, содержащееся в одном моле вещества, называют *числом Авогадро*. Физико-химическая константа, соответствующая этому числу, называется *постоянной Авогадро*, ее обозначают N_A . Это - одна из универсальных постоянных, которая не зависит от природы вещества и внешних условий. Измерения показывают, что $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$. Значение N_A может быть найдено различными независимыми экспериментальными методами, их в настоящее время известно более 60.

Количество вещества, выраженное в молях, связано с его массой величиной, называемой *молярной массой* вещества. Эта величина есть отношение массы вещества к его количеству, единица молярной массы - кг/моль или г/моль. Молярная масса численно равна относительной атомной массе (для одноатомного простого вещества) или относительной молекулярной массе (для соединения). Например, для кислорода O_2 относительная молекулярная масса и молярная масса соответственно равны 32 и 32 г/моль.

Зная постоянную Авогадро, можно найти абсолютное значение массы любого атома (молекулы) и оценить размеры атомов (молекул). Массу атома (молекулы) m находят делением молярной массы M на постоянную Авогадро, т. е. $m = M / N_A$

Сложнее определить размер атомов. В дальнейшем будет показано, что резкой границы между атомом и окружающим его пространством не существует. Поэтому размер атома можно определить только условно. Для кристаллических простых веществ за радиус атома принимают половину расстояния между центрами соседних атомов. Эту величину можно найти, зная плотность вещества и постоянную Авогадро.

Если разделить объем, занимаемый одним молем твердого простого вещества V_M (молярный объем), на постоянную Авогадро, то найдем объем v , приходящийся на один атом. Этот атом приближенно можно рассматривать как шар, вписанный в куб объемом v , тогда радиус атома r выразится уравнением

$$r = 1/2(V_M / N_A)^{1/3} \quad (1.1)$$

Аналогично можно приближенно оценить радиусы молекул.

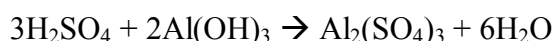
Для точного расчета размеров атомов необходимо знать их расположение в кристаллах твердых веществ. Эти сведения дает метод рентгеноструктурного анализа (см. разд. 3.2). Установлено, что многие простые вещества имеют структуру, аналогичную плотнейшей упаковке шаров. В такой упаковке на долю самих шаров приходится 74,05% от занимаемого ими объема. Поэтому точное значение радиуса атома в указанных структурах может быть найдено по формуле

$$r = (0,7405(V_M / N_A) \cdot 3 / (4\pi))^{1/3} \quad (1.2)$$

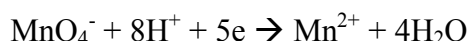
Радиусы атомов имеют значения порядка 100 пм.

3. Эквивалент. Атомы и молекулы вступают друг с другом в химическое взаимодействие в определенных количественных соотношениях, называемых *стехиометрическими*. Выражающие их коэффициенты в химических уравнениях называют *стехиометрическими коэффициентами*. В основе стехиометрии (раздела химии, изучающего количественные соотношения участвующих в химических реакциях веществ) лежат четыре закона: закон сохранения массы, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов (первые три закона изучают в школьном курсе химии). Согласно закону эквивалентов **вещества реагируют и образуются в количествах, пропорциональных их эквивалентам (т. е. в эквивалентных количествах).**

Эквивалент - это реальная или условная частица вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в окислительно-восстановительной реакции эквивалентна одному электрону. Например, в кислотно-основной реакции



шести ионам водорода (в трех реагирующих частицах H_2SO_4) соответствуют две частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, следовательно, одному иону водорода эквивалентна одна треть частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$, т. е. 1 эквивалент $\text{Al}(\text{OH})_3$ равен $1/3 \text{ Al}(\text{OH})_3$. В реакции окисления-восстановления с участием перманганат-ионов, происходящей в кислой среде



1 эквивалент MnO_4^- равен $1/5$ этого иона. Числа $1/3$ и $1/5$ (в этих примерах) называют *фактором эквивалентности*, его обозначают $f_{\text{экв}}$.

Единицей количества эквивалента (как любой структурной единицы вещества) является моль. Масса одного эквивалента вещества - *эквивалентная масса* $M_{\text{экв}}$ равна

$$M_{\text{экв}} = f_{\text{экв}} M \quad (M - \text{молярная масса}).$$

Как и молярная масса, эквивалентная масса выражается в кг/моль или г/моль.

Следует иметь в виду, что в различных реакциях одно и то же вещество может иметь разные эквиваленты, но обычно их число невелико.

Использование эквивалента вещества значительно упрощает химические расчеты. В любой последовательности реакций из эквивалента одного вещества всегда образуется один эквивалент любого другого вещества. Поэтому для вычисления выхода продукта нет необходимости записывать уравнения реакций, подбирать стехиометрические коэффициенты, проводить расчет для каждой реакции отдельно.

1.2. АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ. РАЗВИТИЕ КВАНТОВЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ХИМИИ

1. Экспериментальный метод исследования атомов. Экспериментальной основой теории строения атомов служат главным образом данные, полученные при изучении атомных спектров испускания или поглощения излучения, регистрируемые спектральными методами. Эти методы использовали вначале (после их разработки в 1859 г.) для химического исследования атомного (элементного) состава веществ (спектральный анализ), в дальнейшем они были усовершенствованы и теперь являются мощным средством для изучения строения вещества.

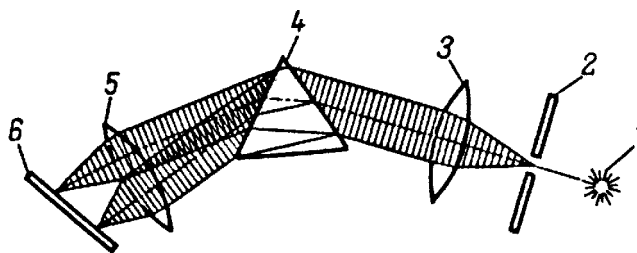


Рис. 1.1. Схема действия спектрографа:

1 - источник света; 2 - входная щель; 3, 5 - оптические линзы; 4 - призма; 6 - фотопластинка

Атомы в возбужденном состоянии способны испускать или поглощать излучение определенных длин волн (или определенных частот), поэтому атомные спектры строго индивидуальны для данного химического элемента.

Атомный (элементный) анализ наиболее часто проводят по спектрам испускания - *эмиссионный спектральный анализ*. Исследуемое вещество вводят в источник излучения, где вещество диссоциирует на атомы, которые переходят в возбужденное состояние. Испускаемое ими излучение разлагается в спектр, для чего его пропускают через призму из стекла или из кварца. Спектр регистрируют на фотографической пластинке или другими способами. Для возбуждения спектра и его регистрации применяют спектральные приборы-спектрографы (рис. 1.1).

Спектры, получаемые разложением испускаемого телами излучения, по виду разделяют на линейчатые, полосатые и непрерывные. Установлено, что линейчатый спектр получается от излучения, испускаемого атомами, а полосатый - молекулами. Применение спектрографов высокой разрешающей способности показывает, что полосы состоят из большого числа линий, расположенных очень близко друг к другу. Атом каждого элемента и молекула индивидуального вещества имеют свой характерный спектр, который состоит из совершенно определенного набора линий или полос, отвечающих соответствующим значениям длин волн. В данном разделе рассмотрены атомные спектры. Примеры таких спектров показаны на рис. 1.2, на котором помимо шкалы длин волн нанесена шкала волновых чисел*.

Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, в спектре железа насчитывается свыше пяти тысяч линий. Многие линии в атомных спектрах состоят из нескольких очень близко расположенных линий - *мультиплетов*. Если поместить источник излучения в магнитное поле, то произойдет расщепление одиночных линий - вместо одной линии в спектре появится несколько близко расположенных линий (*эффект Зеемана*). Аналогичное явление наблюдается при помещении источника излучения в электрическое поле (*эффект Штарка*).

* Волновым числом $\tilde{\nu}$ называется величина, обратная длине волны: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, оно измеряется в см^{-1} . Волновое число характеризует частоту колебаний $\nu = c\tilde{\nu}$, где c - скорость света.

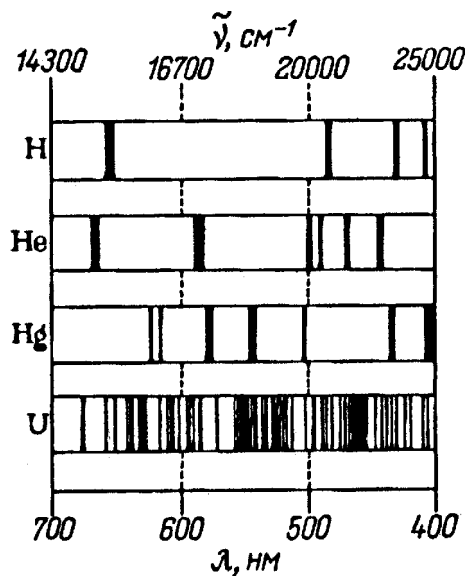


Рис. 1.2. Атомные спектры некоторых элементов (схематическое изображение). Толщина спектральных линий на рисунке условно характеризует их интенсивность (в действительности все линии имеют одну и ту же толщину, соответствующую ширине щели спектрографа); во избежание загромождения рисунка приведены только наиболее интенсивные линии

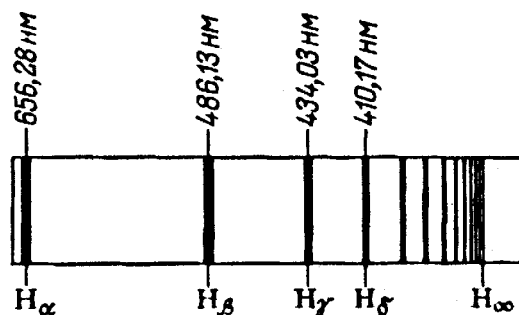


Рис. 1.3. Атомный спектр водорода в видимой и ближней УФ-областях (серия Бальмера)

2. Спектр водорода. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области в нем имеются только четыре линии (рис. 1.3), они обозначаются H_α , H_β , H_γ и H_δ . В прилегающей к видимой ультрафиолетовой (УФ) области имеется еще ряд линий, которые вместе с указанными четырьмя линиями образуют серию, получившую название *серии Бальмера* по имени швейцарского ученого. В 1885 г. он обнаружил, что волновые числа $\tilde{\nu}$ линий этой серии очень точно выражаются следующей закономерностью:

$$\tilde{\nu} = (R/2^2) - (R/n^2), \text{ где } R = 109678 \text{ см}^{-1}, n = 3, 4, 5, \dots \quad (1.3)$$

Входящая в эту формулу константа R называется *постоянной Ридберга*.

При изучении спектра водорода в дальней УФ и инфракрасной (ИК) областях было обнаружено еще несколько серий линий, названных по имени исследовавших их ученых *сериями Лаймана* (УФ-область), *Пашена*, *Брэкетта* и *Пфунда* (ИК-область). Оказалось, что волновые числа линий этих серий выражаются формулами, аналогичными формуле Бальмера, содержащими вместо 2^2 соответственно 1^2 , 3^2 , 4 и 5^2 .

Таким образом, водородный спектр можно описать общей формулой

$$\tilde{\nu} = (R/n_1^2) - (R/n_2^2), \quad (1.4)$$

где n_1 и n_2 - целые числа, принимающие значения от 1 до ∞ , при этом $n_2 > n_1$.

Как видно из (1.4), число линий в спектре водорода бесконечно велико (по краям серий, соответствующим большим значениям n_2 , линии располагаются очень близко друг к другу и становятся трудно различимыми). Таким образом, большое число линий, наблюдаемых в спектре водорода, описывается весьма простой зависимостью.

3. Спектры атомов других элементов. Серии линий были обнаружены и в атомных спектрах всех других элементов. В отличие от спектра водорода серии линий здесь не располагаются отдельно в различных участках спектра, а накладываются друг на друга. Тем не менее по определенным признакам (по внешнему виду линий - резкий или «диффузный», т.е. размытый, по способу возбуждения излучения - дуговой или искровой, по мультиплетности, по характеру расщепления в магнитном и электрическом полях и др.) спектроскописты научились различать эти серии.

В 1889 г. Ридберг (Швеция) обнаружил, что волновые числа линий спектральной серии можно выразить как разности двух функций целых чисел n_2 и n_1 :

$$\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2), \text{ где } n_2 > n_1. \quad (1.5)$$

Числовые значения этих функций называют *спектральными термами*. Для атома водорода, однозарядного иона гелия He^+ , двухзарядного иона Li^{2+} и других частиц, содержащих только один электрон, спектральные термы выражаются формулой (1.6); аналогичной формулой (1.7), только с введением поправки α , описываются спектральные термы атомов других элементов*:

$$T = RZ^2/n^2, \quad (1.6) \quad T = RZ^2/(n+\alpha)^2, \quad (1.7)$$

где $Z = 1$ для атома водорода, $Z = 2$ для однозарядного иона He^+ , $Z = 3$ для двухзарядного иона Li^{2+} и т. д.; α - число, меньшее единицы, которое постоянно для спектральных линий данной серии. Для различных серий поправки α обозначаются буквами s, p, d, f . Эти обозначения являются первыми буквами английских названий серий: *sharp* - резкая, *principal* - главная, *diffuse* - диффузная, *fundamental* - основная.

Таким образом, огромное число спектральных линий описывается сравнительно простыми зависимостями, отличительной особенностью которых является наличие целочисленных параметров.

* Уравнение (1.7) наиболее точно описывает спектры щелочных металлов. Для других элементов оно незначительно расходится с опытом; это расхождение может быть устранено введением, кроме α , еще одной небольшой поправки к целому числу n .

4. Квантование энергии электронов в атомах. Для объяснения зависимости распределения лучистой энергии от длины волны в спектрах нагретых тел в 1900 г. немецкий физик Планк высказал предположение, ставшее фундаментальным в теории строения атома, а именно: энергия передается колеблющимися в твердом теле атомами не непрерывно, а отдельными неделимыми порциями - *квантами*; энергия кванта лучистой энергии E зависит от частоты излучения ν :

$$E = h\nu, \quad (1.8)$$

где h - *постоянная Планка*, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

В дальнейшем Эйнштейн распространил представления Планка о дискретности энергии на электромагнитное излучение, указав, что его можно рассматривать как поток квантов (см. разд. 1.3).

Поскольку каждая спектральная линия характеризуется строго определенной длиной волны, а следовательно, и строго определенной частотой, то это означает, что атомы могут испускать или поглощать кванты света только строго определенной энергии, которая для каждой спектральной линии может быть вычислена по уравнению (1.8).

Испуская квант света, атом переходит из одного энергетического состояния с более высокой энергией E_2 в другое состояние с более низкой энергией E_1 . В соответствии с уравнением (1.8) можно записать

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad \text{или} \quad \tilde{\nu} = E_2/(hc) - E_1/(hc), \quad (1.9)$$

где c - скорость света.

Сравнение уравнений (1.5) и (1.9) показывает, что они аналогичны. Отсюда следует, что энергия электронов в атоме связана с термом соотношением

$$E = -hcT. \quad (1.10)$$

Таким образом, спектральные термы характеризуют энергию электронов в атомах. Спектр каждого атома имеет свой набор термов, следовательно, у электронов в данном атоме могут быть не какие угодно, а только строго определенные энергии. Когда какая-либо величина имеет ряд строго определенных дискретных значений, говорят, что она *квантована*. Отсюда следует, что теория строения атома должна объяснить квантование энергии E электронов в атомах и указать способ вычисления значений E , которые с большой точностью определяют из спектральных данных по соотношению (1.10).

Значение энергии электрона в атоме согласно (1.10) получается со знаком минус. Это связано с тем, что за состояние с нулевой энергией принимают то, в котором электрон с кинетической энергией, равной нулю, удален от ядра на бесконечно большое расстояние, и по мере приближения электрона к ядру атома энергия электрона уменьшается, т. е. становится отрицательной величиной, абсолютное значение которой растет с уменьшением расстояния между электроном и ядром.

В соответствии с (1.6) соотношение (1.10) для атома водорода ($Z = 1$) принимает вид

$$E = -hcR/n^2. \quad (1.11)$$

Так как энергия электронов в атомах квантована, то говорят, что в атомах существуют определенные *уровни энергии*, или *энергетические уровни* электронов.

Совокупность энергетических уровней в атоме составляет его энергетический спектр. Переходом электрона с одного энергетического уровня на последующий (более высокий или более низкий) объясняется происхождение линий в атомных спектрах испускания или поглощения. Таким образом, дискретному энергетическому спектру атома соответствует его оптический спектр. Изучение молекулярных спектров приводит к выводу, что и в молекулах имеется набор «дозволенных» уровней энергии электронов (см. разд. 2.3). Уровни энергии в атоме водорода представлены на рис. 1.4, который объясняет также возникновение спектральных линий при переходе электрона с одного уровня энергии на другой*.

Современные приборы для изучения спектров отличаются высокой точностью. Так, длины волн спектральных линий обычно определяют с точностью порядка 0,0001%, а часто и значительно более высокой. Атомные спектры химических элементов исследованы очень подробно (определены длины волн огромного числа спектральных линий, их интенсивность, тонкая структура и другие характеристики); получены весьма обширные и надежные данные об уровнях энергии электронов в атомах.

Кроме спектральных данных имеется много других фактов, свидетельствующих о том, что электроны в атоме обладают строго определенными энергиями.

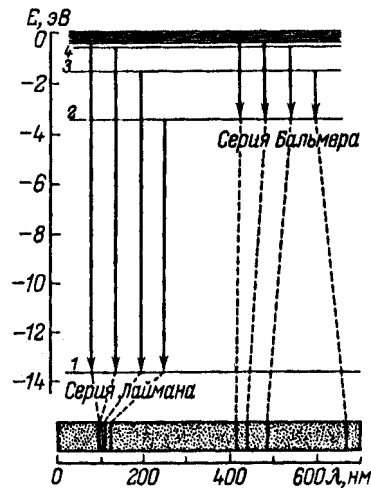


Рис. 1.4. Энергетические уровни электрона в атоме водорода

* При рассмотрении электронных процессов в атомах и молекулах удобной единицей энергии является электронвольт (эВ) - энергия, приобретаемая электроном при ускорении в электрическом поле на участке с разностью потенциалов в 1 В; $1 \text{ эВ} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

5. Развитие представлений о строении атома. Английский физик Резерфорд, установивший наличие у атомов ядра, предложил (1911 г.) *планетарную модель атома* - электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вокруг Солнца. Однако из электродинамики известно, что вращающийся вокруг некоторого центра заряд является источником электромагнитных колебаний, поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро. В 1913 г. датский физик Бор предположил, что электрон в атоме может двигаться без излучения энергии по *стационарным орбитам*. Согласно Бору, момент импульса электрона, обусловленный его движением по круговой орбите, равен

$$M = m_e v r = n(h/2\pi), \quad (1.12)$$

где m_e и v - масса и скорость электрона; r - радиус орбиты; $n = 1, 2, 3, \dots$; h - постоянная Планка. Величину $h/2\pi$ принято обозначать \hbar , тогда (1.12) запишется так:

$$m_e v r = n \hbar. \quad (1.12a)$$

Исходя из указанного выше предположения (постулата), Бор разработал теорию строения атома водорода, используя уравнения классической механики и электростатики. Приравнявая центростремительную силу, действующую на электрон, к силе притяжения его к ядру, можно записать

$$m_e v^2 / r = k e^2 / r^2, \quad (1.13)$$

где $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$; ϵ_0 - абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; $\epsilon_0 = 10^7/(4\pi c^2) = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$; в СГСЭ системе единиц $k = 1$. Решая систему уравнений (1.12a) и (1.13), получаем выражение для скорости движения электрона по стационарной орбите

$$v = k e^2 / (n \hbar) \quad (1.14)$$

и радиуса орбиты

$$r = n^2 \hbar^2 / (k m_e e^2), \quad (1.15),$$

отсюда $r = 52,9n^2$ (в пм)

Следовательно, радиус первой боровской орбиты, обозначаемый a_0 , составляет 52,9 пм, что согласуется по порядку величины с известными размерами атомов. Величина a_0 имеет большое значение в теории строения атома.

Бор вычислил энергию электрона на различных орбитах. Принимая во внимание уравнения кинетической T и потенциальной U энергии

$$T = mv^2/2, \quad (1.16) \quad U = -ke^2/r, \quad (1.17)$$

и подставляя выражения v и r [(1.14.) и (1.15)], получаем уравнение для полной энергии электрона $E = T + U$:

$$E = -k^2 m_e e^4 / (2n^2 \hbar^2). \quad (1.18)$$

Эта теоретическая формула согласуется с полученным из эксперимента соотношением (1.11). Совместное решение (1.11) и (1.18) приводит к теоретическому выражению для постоянной Ридберга

$$R = 2\pi^2 k^2 m_e e^4 / (ch^3), \quad (1.19)$$

которое дает значение, очень близкое к найденному из опыта ($R=109737 \text{ см}^{-1}$). Полное совпадение рассчитанного по теории Бора значения R с экспериментальным ($R=109678 \text{ см}^{-1}$), см. разд. 1.2, получается, если учесть, что электрон и ядро вращаются вокруг общего центра масс (лежащего близко к ядру). Тогда вместо m_e в выражение для R вводится *приведенная масса* электрона m_e^* , равная

$$m_e^* = m_e / (1 + m_e/M), \quad (1.20)$$

где M - масса ядра.

Последующим развитием теории Бора явилась теория строения многоэлектронных атомов, разработанная (1916-1925 гг.) Зоммерфельдом (Германия). Ученым было предположено, что стационарные орбиты в атомах могут быть не только круговыми, но и эллиптическими и могут различным образом располагаться в пространстве. При этом размеры орбит и их расположение в пространстве задавались правилами квантования, представляющими обобщение уравнения (1.12). С помощью этой теории удалось объяснить многие закономерности, характерные для спектров. Вместе с тем теория Бора - Зоммерфельда имеет ряд неустраняемых недостатков, что обусловило необходимость ее замены более совершенными представлениями. Главные недостатки теории Бора-Зоммерфельда таковы:

1. Теория является «гибридом» несовместимых теоретических положений, с одной стороны - уравнений классической механики и электростатики, с другой - не вытекающих из них правил квантования.
2. Расчет ряда спектральных характеристик, в частности интенсивности спектральных линий и их мультиплетности, по этой теории дает результаты, не совпадающие с опытом.
3. Энергия электронов в многоэлектронных атомах, рассчитанная по этой теории, также не соответствует экспериментальным данным (даже для такой простейшей системы, как атом гелия).
4. Данную теорию оказалось невозможным применить для количественного объяснения химической связи. Так, расчет энергии разрыва связи в наиболее простой системе - ионизированной молекуле H_2^+ - дает отрицательное значение этой величины, т. е. расчет показывает, что такая молекула не может существовать. Однако в действительности эта частица существует, и энергия разрыва связи в ней равна +255 кДж/моль.

1.3. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛЬНЫХ МИКРООБЪЕКТОВ

Современная теория строения атомов и молекул основана на законах, описывающих движение электронов и других частиц, обладающих весьма малой массой, - *микрообъектов*. Эти законы были окончательно сформулированы в 1925-1926 гг. Они резко отличаются от законов, определяющих движение больших тел - *макрообъектов*, к которым принадлежат предметы, видимые в оптический микроскоп или невооруженным глазом.

В основе современной теории строения атомов лежит представление о двойственной природе микрообъектов - они могут проявлять себя как частицы и как волны, т. е. микрообъекты обладают одновременно корпускулярными и волновыми свойствами.

1. Двойственная природа света. Впервые двойственная корпускулярно-волновая природа была установлена для света. В первой половине прошлого века в результате изучения явлений интерференции и дифракции света было экспериментально доказано, что свет представляет собой электромагнитные волны. Возникновение в определенных условиях явлений интерференции и дифракции - характерная особенность любого волнового процесса. Однако в XX в. стали известны многочисленные явления, свидетельствующие о том, что свет представляет собой поток материальных частиц. На основе представлений Планка о передаче лучистой энергии квантами Эйнштейн предложил гипотезу о *световых квантах*, названных *фотонами*. Корпускулярные свойства света особенно отчетливо проявляются в явлении фотоэффекта.

Фотоэффектом называется испускание электронов металлами и полупроводниками под действием света. Согласно волновой теории света энергия E вылетающих электронов (фотоэлектронов) должна быть пропорциональна освещенности. Однако опыт показывает, что энергия E от освещенности не зависит. Оказалось, что максимальная энергия фотоэлектронов $E_{\text{макс}}$ выражается следующим уравнением (*соотношение Эйнштейна*):

$$E_{\text{макс}} = h\nu - A, \quad (1.21)$$

где A - работа выхода электрона из вещества.

Данное уравнение получается, если предположить, что фотон - частица, обладающая энергией $h\nu$, которую она передает электрону в веществе.

Приравняв энергию фотона $h\nu$ к полному запасу энергии фотона mc^2 и принимая во внимание, что $\nu = c/\lambda$, получаем соотношение, связывающее длину волны излучения λ с массой m и скоростью фотона c :

$$\lambda = h/(mc). \quad (1.22)$$

Фотоэффект совершенно определенно указывает на корпускулярную природу излучения, а интерференция и дифракция столь же определенно свидетельствуют о волновой природе света. Отсюда следует вывод, что движение фотонов подчиняется особым законам, в которых сочетаются как корпускулярные, так и волновые характеристики.

2. Волны де Бройля. В 1924 г. де Бройль (Франция) предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотонам, но также любым другим микрочастицам. Движение микрочастицы можно рассматривать как волновой процесс, и для него справедливо соотношение, аналогичное (1.22):

$$\lambda = h/(mv), \quad (1.23)$$

где m и v - масса и скорость частицы.

Волны, соответствующие движущимся микрочастицам, получили название *волн де Бройля*.

Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось. Было обнаружено явление *дифракции электронов*. При прохождении пучка электронов через дифракционную решетку на фотопластинке наблюдается такая же дифракционная картина, как и при прохождении излучения с длиной волны, равной значению λ , вычисленному по уравнению (1.23). В качестве дифракционной решетки можно использовать кристаллы металлов (атомы в кристаллах расположены в правильном порядке, образуя естественную дифракционную решетку). Впервые опыты, обнаружившие дифракцию электронов, были проведены в 1927 г. Девиссоном и Джермером (США).

В настоящее время дифракция электронов широко используется для изучения структуры веществ. Прибор для наблюдения этого явления - электронограф - стал обычным прибором в физико-химических лабораториях. Для структурных исследований применяется также *дифракция нейтронов*. Изучена дифракция атомов гелия, молекул водорода и других частиц. Таким образом, двойственная корпускулярно-волновая природа микрообъектов является надежно установленным фактом.

Для макрообъектов значения λ , вычисленные по (1.23), исчезающе малы. Так, для частицы массой 1 г, движущейся со скоростью 1 см/с, $\lambda = 6,6 \cdot 10^{-27}$ см. Волновые свойства макрообъектов никак не проявляются. Если длина волны излучения значительно меньше радиусов атомов (10^{-8} см), то невозможно построить дифракционную решетку, позволяющую обнаружить волновую природу частицы. Иное дело - микрочастицы, для них длина волны соизмерима с атомными радиусами. Так, для электрона, ускоренного в электрическом поле с потенциалом в 1 В ($v = 5,93 \cdot 10^7$ см/с), $\lambda = 1,23 \cdot 10^{-7}$ см.

При прохождении потока электронов (или других микрочастиц) через дифракционную решетку интенсивность этого потока в одних направлениях увеличивается, а в других - уменьшается, что характерно для волн, длина волны которых соответствует уравнению де Бройля. Интенсивность потока электронов определяет вероятность попадания электрона в различные участки экрана, регистрирующего электроны.

Таким образом, распределение вероятности пребывания микрочастиц в пространстве описывается закономерностями, аналогичными закономерностям волнового движения. В этом проявляется *корпускулярно-волновой дуализм*. Волны де Бройля иногда называют *волнами вероятности*.

Уравнение де Бройля позволяет предсказывать результаты дифракции потока микрочастиц, обладающих постоянной кинетической энергией, когда скорость частиц, а следовательно, и длина волны де Бройля постоянны. Однако в атомах и молекулах потенциальная (и кинетическая) энергия электронов зависит от расстояния между частицами, и непосредственно использовать уравнение де Бройля в этих случаях нельзя; требуется его обобщение, учитывающее указанное обстоятельство. Это было сделано квантовой механикой.

3. Квантовая механика. Уравнение Шредингера. В 1925-1926 гг. Гейзенберг (Германия) и Шредингер (Австрия) разработали теорию, описывающую движение микрочастиц. Эта теория получила название *квантовой механики*. Механику, основанную на законах Ньютона и применимую к движению макрообъектов, стали называть *классической механикой*.

В отличие от теории строения атомов Бора-Зоммерфельда квантовая механика не является искусственным соединением законов классической механики с правилами квантования. Это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащей противоречий. Все результаты, полученные на основе квантовой механики, находятся в полном соответствии с экспериментом.

Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются *волновым уравнением Шредингера*, которое играет в ней ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Как и законы Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо более фундаментальных положений. Оно было получено Шредингером на основании анализа аналогии между закономерностями классической механики и оптики.

Уравнение Шредингера является дифференциальным уравнением в частных производных. Для стационарного состояния одной частицы массой m оно имеет вид*

$$(1.24)$$

где h - постоянная Планка; ψ - переменная величина (см. ниже); U - потенциальная энергия частицы; E - полная энергия частицы; x, y, z - координаты.

Часто уравнение (1.24) записывают в компактной форме, обозначая символом \hat{H} (оператор Гамильтона - *гамильтониан*) все те математические действия, которые производят в левой части над величиной ψ :

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.25)$$

Переменная ψ называется *волновой функцией*. Ее квадрат ψ^2 имеет определенный физический смысл: произведение $\psi^2 dv$ равно вероятности нахождения рассматриваемой частицы в элементе объема dv . Величину ψ^2 называют *плотностью вероятности*, или, если речь идет об электроны, *электронной плотностью* **.

В соответствии с физическим смыслом волновой функции она должна быть конечной, непрерывной и однозначной, а также обращаться в нуль в тех местах пространства, где частица не может находиться. Например, для движущегося электрона в атоме функция ψ должна становиться равной нулю на бесконечно большом расстоянии электрона от ядра.

Из уравнения Шредингера находят полную энергию системы E и зависимость функции ψ (и ψ^2) от координат, т. е. распределение вероятности пребывания частицы в пространстве, в частности распределение электронной плотности в атоме. Решение уравнения Шредингера для атомов и молекул всегда приводит к определенному набору дозволённых значений энергии электронов E . Таким образом, теоретически выводится известное из опыта квантование энергии. Примечательно, что этот результат получается из уравнения (1.24), которое само не содержит набора каких-либо чисел. Найдя E и $\psi(x, y, z)$, можно вычислить любые

* Уравнение (1.24) применимо только в тех случаях, когда состояние системы не изменяется с течением времени, т. е. это уравнение для *стационарных состояний*. В общей форме уравнение Шредингера включает время.

** Волновая функция может быть комплексной. В этом случае плотность вероятности определяется произведением $\psi\psi^*$, где ψ^* - комплексно-сопряженная величина. Величина $(\psi\psi^*)^{1/2}$ называется модулем волновой функции и обозначается $|\psi|$. Таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме dv в общем случае равна $|\psi|^2 dv$.

определяемые экспериментально характеристики квантовой системы.

На первый взгляд может показаться странным, что из одного уравнения (1.24) в принципе можно получить полную информацию о всех свойствах самых разнообразных атомов и молекул. Но это становится понятным, если учесть, что по существу уравнение Шредингера представляет обобщенную запись множества различных уравнений, которые различаются выражением функции потенциальной энергии $U = f(x, y, z)$. От выражения U зависят как метод решения уравнения, так и результат. Строгое аналитическое решение уравнения Шредингера возможно только для одноэлектронных систем. Для расчета более сложных квантовых систем применяют приближенные методы расчета с помощью ЭВМ.

Понятия квантовой механики резко отличаются от понятий классической механики. Квантовая механика оперирует с вероятностями нахождения частиц, и ничего не говорит о траектории частицы, ее координатах и скорости в тот или иной момент времени; эти понятия в квантовой механике не имеют смысла. Вместе с тем в ней сохраняют свое значение понятия массы, энергии и момента импульса частицы. Так как представление о движении в

квантовой механике резко отличается от классического, часто вместо выражения «движение электрона» (в атоме, молекуле и т. д.) употребляют термин *состояние электрона*.

Одним из основных положений квантовой механики является *соотношение неопределенностей* (или *принцип неопределенностей*), установленное Гейзенбергом в 1927 г. Согласно этому соотношению невозможно точно определить местоположение частицы и ее импульс $p = mv$ в данный момент времени. Чем точнее определяется координата частицы, тем более неопределенным становится ее импульс, и, наоборот, чем точнее известен импульс, тем более неопределенна координата. Соотношение неопределенностей имеет вид:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar, \quad (1.26) \quad \text{или} \quad \Delta x \Delta v_x \geq \hbar/m, \quad (1.27)$$

где Δx - неопределенность положения частицы, т. е. неопределенность значения ее координаты x в рассматриваемый момент времени; Δp_x и Δv_x - неопределенности составляющих импульса и скорости в направлении координаты x .

Поскольку величина \hbar , входящая в соотношение неопределенностей, очень мала, для макрообъектов неопределенности в значении координаты и импульса чрезвычайно малы (обусловленные ими эффекты не могут быть обнаружены никакими приборами). При описании движения макрообъектов следует рассматривать их точную траекторию и пользоваться законами классической механики.

1.4. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

1. Строение атома водорода. Атом водорода имеет наиболее простое строение: один электрон движется в поле ядра. Для такой системы функция потенциальной энергии, входящая в уравнение Шредингера, имеет вид:

$$U = -e^2/r, \quad (1.28)$$

где r - расстояние от ядра.

При решении уравнения Шредингера в данном случае пользуются полярной системой координат в пространстве, центр которой совпадает с ядром атома (рис. 1.5). Если в прямоугольной (декартовой) системе координат положение частицы задается координатами x , y и z , то в полярной системе оно определяется радиусом-вектором r (расстоянием частицы от центра системы координат) и углами θ (угол широты) и φ (угол долготы).

В результате решения уравнения Шредингера в полярной системе координат получают волновую функцию φ в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \mathcal{Y}(\varphi). \quad (1.29)$$

Выражение $R(r)$ называется *радиальной составляющей* волновой функции, произведение $\Theta(\theta) \cdot \mathcal{Y}(\varphi)$ - ее *угловой составляющей*.

Наличие трех степеней свободы движения электрона приводит к тому, что в решении уравнения Шредингера проявляются три величины, которые могут принимать только целочисленные значения - три *квантовых числа*; они обозначаются буквами n , l и m_l . Эти величины входят в выражения как радиальной, так и угловой составляющих волновой функции. В самом общем виде результат решения уравнения Шредингера для атома водорода можно выразить записью

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \mathcal{Y}(\varphi) = f_3(m_l). \quad (1.30)$$

Квантовые числа n , l и m_l могут принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots, \infty, \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1), \\ m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l \end{aligned} \quad (1.31)$$

Далее будет указано, что квантовые числа n , l и m_l характеризуют состояние

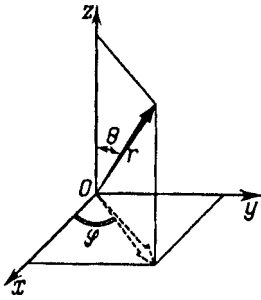


Рис. 1.5. Полярная система координат. Пунктирная стрелка показывает проекцию радиуса-вектора на плоскость xy электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме.

Как видно из (1.30), квантовые числа n и l входят в выражение функции R , поэтому они определяют функцию радиального распределения вероятности пребывания электрона в атоме. Графики этих функций для атома водорода показаны на рис. 1.6.

На оси ординат отложены значения вероятности пребывания электрона в атоме, заданные выражением $4\pi r^2 R^2(r)$, которое объясняется следующим образом. Как указано выше, вероятность пребывания электрона в элементе объема dv пропорциональна квадрату волновой функции ψ^2 , а следовательно, и квадрату ее радиальной составляющей $R^2(r)$. Введение множителя $4\pi r^2$ вызвано тем, что при рассмотрении задачи в полярной системе координат элемент объема dv можно представить как объем шарового слоя толщиной dr , т. е. $dv = 4\pi r^2 dr$. Умножив ψ^2 на $4\pi r^2$, получаем вероятность, отнесенную не к единице объема, а к единице расстояния от ядра атома, - функцию радиального распределения электронной плотности.

Из рис. 1.6 следует, что в отличие от теории Бора-Зоммерфельда, согласно которой электрон движется по определенным орбитам, квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке атома, однако вероятность его пребывания в различных областях пространства неодинакова.

Современным представлениям о движении электрона в атоме отвечает понятие об *электронном облаке*, плотность которого в различных точках пространства определяется квадратом волновой функции ψ^2 . В настоящее время вместо выражения «орбита» пользуются термином *орбиталь*, который обозначает отвечающее законам квантовой механики распределение вероятности пребывания электрона в пространстве, определяемое ψ -функцией. Волновую функцию, характеризующую орбиталь, часто для краткости также называют орбиталью.

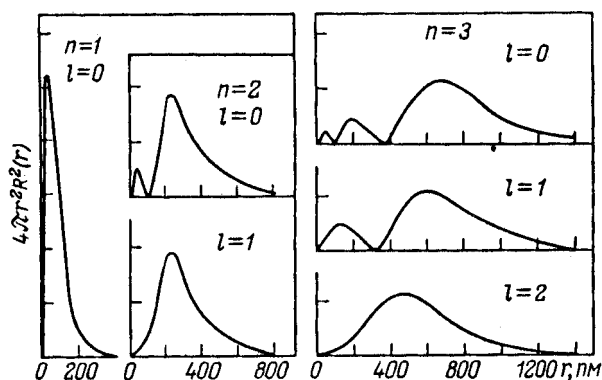


Рис. 1.6. Функции радиального распределения вероятности пребывания электрона для различных состояний атома водорода

Принята специальная система обозначения орбиталей, по которой орбитали обозначают строчными латинскими буквами, соответствующими определенным значениям квантового числа l :

l	0	1	2	3	4	5
Орбиталь	s	p	d	f	g	h

(Первые четыре буквы совпадают с обозначением спектральных термов, см. разд. 1.2.) Состояние электрона в атоме записывают в виде выражений, в которых квантовое число n указывают цифрами, а число l - строчными буквами s, p, d, \dots . Например, запись $1s$ следует понимать как состояние электрона, для которого $n = 1$ и $l = 0$; запись $2p$ - состояние электрона, для которого $n = 2$ и $l = 1$ и т. д. Число электронов в атоме с данными значениями n и l указывается в верхнем индексе при букве, обозначающей орбиталь. Так, запись $2s^2$ (читается «два эс два») показывает, что в атоме есть два электрона с $n = 2$ и $l = 0$.

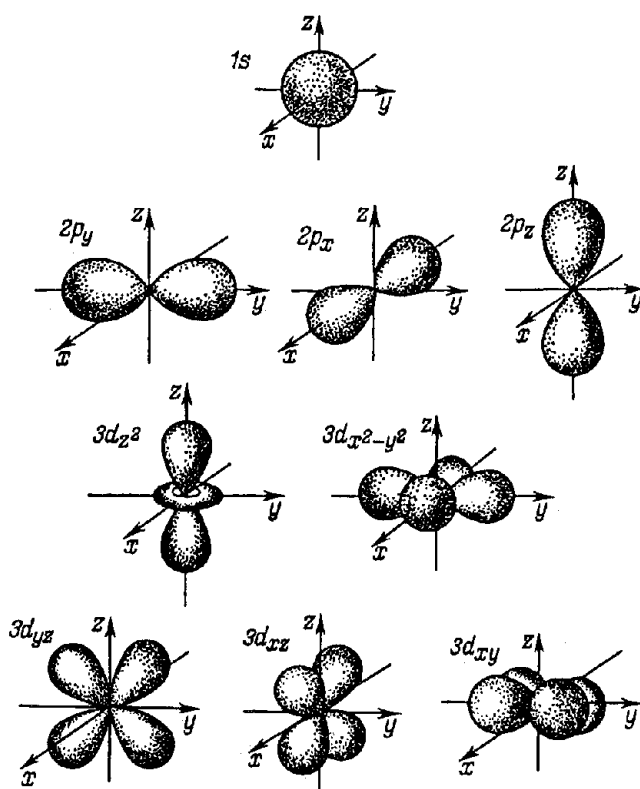


Рис. 1.7. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы ψ^2)

Форму электронного облака определяет угловая составляющая волновой функции $\theta(\theta) \mathcal{Y}(\varphi)$. Для ее изображения часто пользуются *полярными диаграммами*. Если построить бесконечное множество отрезков, пропорциональных значениям $\theta(\theta) \mathcal{Y}(\varphi)$ и выходящих из начала полярной системы координат (ядро атома) под всевозможными углами, то конечные точки этих отрезков образуют определенную поверхность, характеризующую форму орбитали. Полярная диаграмма - изображение этой поверхности. Часто также используют полярные диаграммы, представляющие не саму величину $\theta(\theta) \mathcal{Y}(\varphi)$, а ее квадрат. На рис. 1.7 представлены полярные диаграммы ψ^2 , показывающие форму электронного облака для некоторых орбиталей. Около фигур на рис. 1.7 указаны обозначения соответствующих орбиталей: $1s$, $2p_x$, $3d_z^2$ и другие; нижние индексы в этих обозначениях характеризуют расположение орбитали в пространстве, а для d_z^2 - орбитали - также ее форму (эти индексы взяты из математических выражений соответствующих волновых функций, так, в формулу

волновой функции d_z^2 - орбитали входит величина, пропорциональная z^2).

Можно также показать форму орбитали, изобразив граничную поверхность, внутри которой находится большая часть электронного облака (95%). Если требуется показать на рисунке точное значение волновой функции, то пользуются контурными диаграммами, на которых точки, соответствующие одинаковым значениям волновой функции ψ (или ψ^2), соединяют линиями, около этих линий указывают определенные значения ψ (или ψ^2).

Рис. 1.8 иллюстрирует разные способы изображения $2p_z$ -орбитали атома водорода. Несмотря на то что представленные фигуры имеют различную форму, они обладают одинаковой симметрией, характерной для p_z -орбитали. Форма орбиталей важна для понимания особенностей химической связи.

2. Квантовые числа электронов в атомах. Квантовые числа очень важны для понимания свойств веществ и природы химической связи, поэтому следует рассмотреть их физический смысл.

Квантовые числа n , l и m_l определяют геометрические особенности орбитали. Они также связаны с физическими характеристиками движения электрона.

Квантовое число n равно числу узловых поверхностей орбитали. Узловой поверхностью называется геометрическое место точек, для которых $\psi = 0$. Очевидно, если $\psi = 0$, то и $\psi^2 = 0$, поэтому плотность электронного облака на узловой поверхности равна нулю. В число узловых поверхностей включается также поверхность, лежащая на бесконечно большом расстоянии от ядра - в этом случае ψ всегда равна нулю.

Наличие узловых поверхностей в атомах и молекулах связано с общими закономерностями микромира. Движение микрочастиц описывается соотношениями, аналогичными уравнениям волнового движения. В любой волне имеются точки, где смещение колеблющейся величины равно нулю. Если колебательный процесс происходит в трех измерениях, то совокупность данных точек образует узловую поверхность.

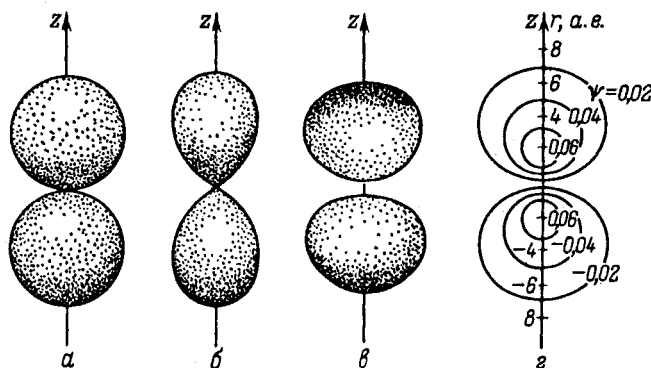


Рис. 1.8. Изображение $2p_z$ -орбитали:

a - полярная диаграмма ψ , b - полярная диаграмма ψ^2 ; c - граничная поверхность ψ , z - контурная диаграмма в атомной системе единиц (в этой системе единицами заряда и длины являются заряд электрона и радиус первой бордовской орбиты a_0)

Узловые поверхности в атомах бывают двух видов: не проходящие через центр атома (ядро) и проходящие через него. Первые представляют собой сферы, центр которых совпадает с ядром атома, вторые - это плоские или конические поверхности. Наличие сферических узловых поверхностей проявляется в радиальной составляющей волновой функции, а именно на определенных расстояниях от ядра функция ψ равна нулю, это хорошо видно из рис. 1.6.

Квантовое число l показывает, сколько узловых поверхностей орбитали проходит через атомное ядро. Как указано выше, одна из узловых поверхностей всегда лежит на бесконечно большом расстоянии от ядра. Отсюда понятно, что l может изменяться в пределах от 0 до $n-1$. На рис. 1.9 показано расположение узловых поверхностей, проходящих через центр

атома, в различных состояниях электрона. Если сравнить этот рисунок с рис. 1.7, видно, что «лепестки» орбиталей располагаются между узловыми поверхностями.

Таким образом, квантовое число l определяет форму, точнее симметрию, орбитали. Все s -орбитали ($l=0$) сферические (угловая составляющая волновой функции постоянна; узловых поверхностей, проходящих через ядро, нет), p -орбитали имеют форму гантели, d -орбитали - четырехлепестковой розетки и т. д.

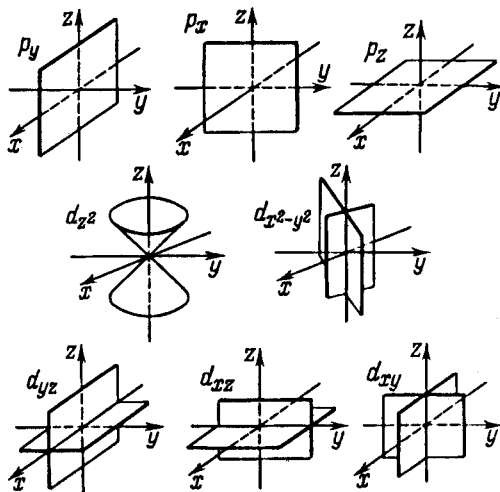


Рис. 1.9. Расположение узловых поверхностей для различных состояний электрона

Квантовое число m_l определяет расположение орбитали в пространстве. Оно показывает, сколько узловых поверхностей пересекает любую окружность с центром в начале координат, лежащую в плоскости xy (не считая узловой поверхности, лежащей в плоскости xy).

Как уже отмечалось, в соответствии с представлениями квантовой механики, электрон в атоме может находиться на любом расстоянии от ядра, однако вероятность его пребывания в разных местах различна. Зная распределение электронной плотности в атоме, можно вычислить среднее расстояние электрона от ядра r_{cp} , которое характеризует размер орбитали. Величина r_{cp} определяется значениями квантовых чисел n и l . Для электрона в атоме водорода и в водородоподобных ионах (He^+ , Li^{2+} , ...) расстояние r_{cp} выражается соотношением

$$(1.32)$$

где Z - заряд ядра; a_0 - радиус первой боровской орбиты.

Из уравнения (1.32) видно, что величина r_{cp} приблизительно пропорциональна n^2 . Таким образом, можно сказать, что квантовое число n определяет размер орбитали электрона.

Следует отметить, что максимум функции радиального распределения вероятности нахождения электронов в атоме водорода для $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т. д. состояний отвечает расстоянию r от ядра, равному радиусу соответствующей боровской орбиты (см. разд. 1.6).

Энергия электрона в атоме m_e зависит только от квантового числа n ; решение уравнения Шредингера дает соотношение

$$E = -k^2 m_e e^4 / 2n^2 \hbar^2. \quad (1.33)$$

где k , m_e , e , \hbar - см. уравнение (1.18).

Как видно, получается то же выражение, что и в теории Бора [см. уравнение (1.18)], но в отличие от последней квантовая механика приходит к этому результату путем решения уравнения Шредингера, не прибегая к произвольному предположению о возможности движения электрона по определенному набору орбит, задаваемому рядом целых чисел.

Число n определяет основную характеристику электрона в атоме водорода - его энергию, поэтому оно называется *главным квантовым числом*. Квантовое число l называют *орбитальным*, оно определяет орбитальный момент импульса электрона M :

$$M = \hbar(l(l+1))^{1/2}. \quad (1.34)$$

Момент импульса является вектором. Его направление определяется квантовым числом m_l , т. е. m_l характеризует расположение орбитали в пространстве. Направление вектора может быть задано проекцией на какую-либо координатную ось, например на z (может быть найдена проекция орбитального момента импульса только на одну ось, нахождение других проекций не допускается соотношением неопределенностей; если были бы найдены три проекции, то была бы известна траектория электрона). Проекция орбитального момента импульса электрона определяется соотношением

$$M_z = \hbar m_l. \quad (1.35)$$

Величина m_l называется *магнитным квантовым числом*, так как от нее зависит проекция орбитального магнитного момента электрона.

Квантовые числа n , l и m_l , фигурирующие в решении уравнения Шредингера для атома водорода, не полностью характеризуют движение электронов в атомах. Экспериментально установлено, что электрон имеет еще одно фундаментальное свойство, называемое *спином*. Спин проявляется в существовании у электрона собственного момента импульса и связанного с ним магнитного момента. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси. Проекция собственного момента импульса электрона может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}\hbar$ и $-\frac{1}{2}\hbar$ (знаки «плюс» и «минус» соответствуют различным направлениям вращения электрона). Поэтому в теорию строения атома введено *спиновое квантовое число* m_s , которое может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, т. е. отличается на единицу, как и остальные квантовые числа. Учет спина волновой функции может быть осуществлен введением множителя в выражение, получаемое из уравнения Шредингера.

Таким образом, четыре квантовых числа n , l , m_l и m_s полностью характеризуют движение электрона в атоме. Никаких других независимых от квантовых чисел характеристик у этого движения не может быть.

Поскольку энергия электронов в атоме водорода определяется величиной n и не зависит от остальных квантовых чисел, то, очевидно, может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Такие состояния являются *вырожденными*. Вырождение исчезает при воздействии на электрон в атоме внешнего электрического или магнитного поля. Электрон в состояниях с одними и теми же значениями n , но различными числами m_l или m_s , по-разному взаимодействует с внешним полем, в результате энергии электрона в этих состояниях становятся неодинаковыми. Этим объясняется расщепление спектральных линий при помещении источника излучения в электрическое или магнитное поле (эффекты Штарка и Зеемана).

Сказанное об атоме водорода полностью применимо к другим аналогичным одноэлектронным системам - ионам He^+ , Li^{2+} и т. д. Энергия электрона в таких атомах зависит от заряда ядра Z , в этом случае в числитель уравнения (1.33) вместо множителя e^4 вводят множитель $e^4 Z^2$.

3. Многоэлектронные атомы. Как и в атоме водорода, в многоэлектронных атомах состояние каждого электрона определяется значениями четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s , которые могут принимать те же значения, что и у атома водорода.

В многоэлектронных атомах электрон движется в поле не только ядра, но и других электронов. Влияние этого фактора приводит к тому, что энергии электронов, обладающих одинаковым главным квантовым числом n , но разными орбитальными квантовыми числами l становятся различными (причины этого явления обсуждены в разд. 1.6). Следовательно, энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется значениями двух квантовых чисел n и l . При этом энергия возрастает как с увеличением n , так и с увеличением l . Зависимость энергии электрона от l тем более значительна (по сравнению с зависимостью от

n), чем больше электронов содержит атом.

Энергетические уровни в многоэлектронных атомах описываются следующей общей закономерностью: уровни ns , $(n-1)d$ и $(n-2)f$ сравнительно мало различаются по энергии и всегда имеют более низкую энергию, чем уровень np . Последовательность энергетических уровней в порядке возрастания энергии примерно следующая:

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

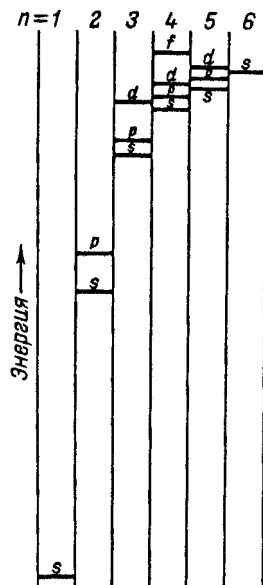


Рис. 1.10. Энергетические уровни в многоэлектронных атомах (примерная схема)

На рис. 1.10 представлена схема, показывающая относительное расположение энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Эта схема приближительна, она справедлива для первых двадцати элементов в периодической системе Д. И. Менделеева; энергия уровней изменяется при переходе от одних атомов к другим.

Состояние электронов в многоэлектронных атомах всегда отвечает квантово-механическому закону, сформулированному Паули (*принцип Паули*). Согласно этому принципу **в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми**. Принцип (запрет) Паули ограничивает число электронов в атоме, имеющих определенные значения n , l , m_l , m_s (может быть только ограниченное число не повторяющихся друг друга комбинаций этих величин). Максимальное число электронов в атоме, обладающих данным n , равно $2n^2$.

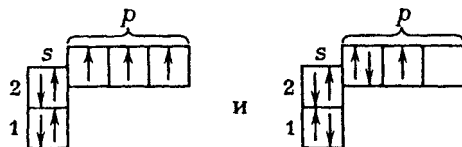
Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением n , которое определяет среднее расстояние электрона от ядра, составляет *энергетический уровень* (электронный слой). Энергетические уровни обозначают прописными латинскими буквами:

n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение уровня	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>

Электроны с одинаковыми значениями n и l составляют энергетический подуровень (*электронную оболочку*); различают s -оболочки, p -оболочки и т. д. Максимальное число электронов оболочке равно $2(2l + 1)$. Про электроны, у которых одинаковы n , l , m_l , говорят, что они занимают определенную орбиталь. На одной орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами.

Если на s -подуровне могут быть только два электрона (с противоположными спинами), то уже на p -подуровне их число может достигать шести. Поэтому возникает вопрос, каким образом ориентированы спины электронов. Так, для атома азота (электронная конфигурация

$1s^2 2s^2 2p^3$ два электрона на первом уровне, пять - на втором) возможны два следующих варианта электронного строения:



Каждому квадрату (называемому *квантовой ячейкой*) соответствует определенная орбиталь*. В первой схеме все р-электроны имеют разные значения m_s , во второй - у двух р-электронов они одинаковы. Квантовая механика и анализ атомных спектров показывают, что заполнение орбиталей, отвечающее низшему энергетическому состоянию атома, происходит следующим образом. При заполнении подуровня электроны сначала располагаются по орбиталям, отвечающим различным значениям магнитного квантового числа, и только после того как все орбитали подуровня однократно заполнены, в орбиталях появляется по два электрона с противоположно направленными спинами**. Иными словами, **заполнение энергетических подуровней происходит таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным**. Это важное положение носит название *правила Хунда*. Из двух приведенных схем строения атома азота устойчивому состоянию (с наименьшей энергией) отвечает первая, где все р-электроны занимают разные орбитали.

4. Происхождение атомных спектров. Если атом не подвергается никаким внешним воздействиям, то его электроны находятся в состояниях с минимальной энергией. Состояние атомов с минимальной энергией называется *основным состоянием*. При сообщении атому энергии (в результате столкновения с другим атомом, поглощения кванта света, электронного удара и др.) один или несколько электронов в атоме могут перейти на более высокий энергетический уровень. В этом случае атом становится *возбужденным*. В возбужденном состоянии атом, как правило, находится очень короткое время (порядка 10^{-5} - 10^{-8} с), после чего электрон возвращается на низкий энергетический уровень и атом снова переходит в основное состояние. Если между низшим уровнем энергии и тем уровнем, на котором находится электрон, имеются промежуточные уровни, то указанный переход может совершаться в несколько этапов.

Как уже указывалось в разд. 1.2, при переходе электрона с более высокого энергетического уровня на более низкий излучается квант света, частота которого определяется разностью энергий уровней, см. уравнение (1.9). Эта частота характеризует соответствующую линию спектра. Таким образом, появление каждой спектральной линии обусловлено переходом электрона с одного энергетического уровня на другой (см. рис. 1.4). Поэтому спектр элемента позволяет судить об энергетических переходах электронов, происходящих при возвращении атома из возбужденного состояния в основное.

* Квантовые ячейки изображены со сдвигом по вертикали, чтобы наглядно показать возрастание энергии в ряду $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -состояний. Соответствующие схемы в третьей части книги даны без сдвига ячеек.

** Спин, определяемый собственным моментом импульса электрона, является вектором, поэтому он обозначается стрелкой. Суммарный спин двух электронов с противоположными спинами равен нулю.

Переходы электронов, принадлежащих к внутренним слоям, вызывают *рентгеновское излучение*, длина волн которого значительно меньше, чем длина волн видимого света. Это обусловлено тем, что внутренние электроны более прочно связаны с атомным ядром, поэтому их переходы сопряжены с большими энергетическими изменениями, что согласно уравнению (1.9) приводит к излучению высокой частоты и, следовательно, малой длины волны. Рентгеновские спектры состоят из небольшого числа линий; их частоты закономерно изменяются с увеличением заряда ядра при переходе от одного элемента к другому (см. разд. 1.5).

Переходы внешних электронов в атомах сопряжены с меньшими энергетическими изменениями и обуславливают излучение в видимой и УФ-областях.

Исследование спектров дает возможность определить электронное строение атомов элементов, а именно - найти значения квантовых чисел и энергии электронов в атомах (обычно под термином «электронное строение атома» понимают строение атома в основном состоянии).

Определение электронного строения по спектральным данным во многих случаях очень сложно. Для этого необходимо установить принадлежность линий в спектре к тем или иным сериям и, используя правила квантовой механики, выяснить, каким переходом обусловлено появление каждой из спектральных линий. Учитывая огромное число линий в спектрах, можно понять трудность этой задачи. В результате кропотливой работы многих исследователей установлено электронное строение атомов большинства элементов (см. Приложение). Значительную роль в систематизации и расшифровке атомных спектров сыграл Периодический закон Д. И. Менделеева.

Энергетические уровни и распределение электронной плотности в многоэлектронных атомах в принципе могут быть рассчитаны теоретически методами квантовой механики.

5. Энергетические характеристики атомов - энергия ионизации и сродство к электрону. Поведение атомов в химических процессах в значительной мере зависит от того, насколько прочно их электроны удерживаются атомом. Важной характеристикой атома, количественно определяющей его способность отдавать электрон, является *энергия ионизации* - энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, находящегося в основном состоянии. Это понятие применимо и к молекулам. Энергию ионизации обычно выражают в электронвольтах ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Так же как и энергетические уровни электронов в атомах, энергию ионизации можно определить из спектральных данных.

Коротковолновая граница спектральной серии, отвечающей переходам электрона в основное состояние, соответствует выделению энергии при переходе электрона, находящегося за пределами атома, в основное состояние. Очевидно, для отрыва электрона от атома необходимо затратить ту же энергию. Таким образом, энергия ионизации может быть вычислена по уравнению (1.8) из частоты, соответствующей коротковолновой границе указанной серии. (Терм, отвечающий наиболее низкому энергетическому уровню, называют *основным*.) Энергию ионизации можно определить и другими способами.

Многоэлектронные атомы имеют несколько энергий ионизации I_1, I_2, \dots , соответствующих отрыву первого, второго и т. д. электронов, при этом всегда $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$, так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заряд образующегося положительного иона, который сильнее притягивает электрон.

В табл. 1.1 приведены значения энергий ионизации некоторых атомов. Наименьшее значение энергии ионизации (I_1) имеют щелочные металлы. У элементов при переходе от одного значения I к другому часто наблюдается резкое изменение энергии. Так, для атома бора отрыв 4-го и 5-го электронов требует примерно десятикратной (по сравнению с 1-, 2- и 3-м электронами) затраты энергии. В табл. 1.1 указанные скачки отмечены ступенчатыми линиями. Данная закономерность непосредственно свидетельствует о группировке электронов в слои.

Поле ядра атома, удерживающее электроны, притягивает также и свободный электрон, если он окажется вблизи атома. Вместе с тем этот электрон испытывает и отталкивание со стороны электронов атома. Теоретический расчет и экспериментальные данные показывают, что для многих атомов энергия притяжения свободного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания от электронных оболочек. Атомы могут присоединять электрон, образуя устойчивый отрицательный однозарядный ион. Энергия, выделяющаяся при добавлении электрона к нейтральному атому, который в результате переходит в однозарядный отрицательный ион, называется *сродством атома к электрону*. Эту величину можно трактовать как взятую с тем же знаком энергию отрыва электрона от отрицательного

однозарядного иона. Подобно энергии ионизации сродство к электрону обычно выражают в электронвольтах.

Таблица 1.1 Энергии ионизации атомов некоторых элементов

Атом	I, эВ				
	1	2	3	4	5
H	13,595				
He	<u>24,581</u>	54,403			
Li	5,390	<u>75,619</u>	122,419		
Be	9,320	18,206	<u>153,850</u>	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	<u>259,298</u>	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	<u>392,00</u>
N	14,53	29,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214
Ne	<u>21,559</u>	41,07	63,5	97,16	126,4
Na	5,138	<u>47,29</u>	71,65	98,88	138,60
Mg	7,644	15,031	<u>80,12</u>	109,29	141,23
Al	5,984	18,823	28,44	<u>119,96</u>	153,77
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	<u>166,73</u>
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
Ar	<u>15,755</u>	27,62	40,90	59,79	75,0
K	4,339	<u>31,81</u>	46	60,90	82,6
Ca	6,111	11,868	<u>51,21</u>	67	84,39

Квантово-механические расчеты показывают, что энергия отталкивания, вызванная присоединением двух и более электронов к атому, всегда больше энергии притяжения, т. е. сродство атома к двум и более электронам всегда - отрицательная величина. Поэтому одноатомные многозарядные отрицательные ионы (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-} и др.) в свободном состоянии существовать не могут. Как показано далее, есть основания полагать, что такие ионы не существуют и в молекулах, и в кристаллах, поэтому запись формул $Ca^{2+}S^{2-}$, $Cu^{2+}O^{2-}$ и т. п. следует рассматривать лишь как весьма грубое приближение.

Сродство к электрону точно определено не для всех атомов. В табл. 1.2 приведены значения сродства к электрону E для атомов некоторых элементов. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов.

Таблица 1.2. Сродство к электрону атомов некоторых элементов

Атом	E, эВ	Атом	E, эВ	Атом	E, эВ	Атом	E, эВ
H	0,754	C	1,268	Na	0,546	S	2,077
He	0	N	-0,07	Mg	0	Cl	3,615
Li	0,620	O	1,46	Al	0,46	Br	3,364
Be	0	F	3,398	Si	1,385	I	3,061
B	0,28	Ne	0	P	0,074	Se	2,020

1.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1. Периодический закон; периодичность свойств элементов. Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г. Ученый сформулировал этот закон так: «Свойства простых тел*, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».

Выражением Периодического закона является периодическая система элементов.

Детальное изучение строения атомов показало, что периодичность свойств элементов обусловлена точнее не атомной массой, а электронным строением атомов. Электронное строение атома в основном (невозбужденном) состоянии определяется числом электронов в атоме, которое равно положительному заряду ядра. Таким образом, заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства элементов. Поэтому в современной формулировке Периодический закон звучит так: **свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.** Заряд ядра определяет положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева: порядковый номер элемента равен заряду ядра атома (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

Как правило, возрастание заряда ядра (увеличение в нем числа протонов) сопровождается увеличением среднего значения масс изотопов, образующих элемент, т. е. атомной массы элемента. Благодаря этому факту Д. И. Менделееву удалось составить таблицу, расположив элементы в порядке возрастания их атомных масс. Исключения составляют четыре пары элементов: Ag и K, Co и Ni, Te и I, Th и Pa; первый элемент каждой пары имеет немного большую атомную массу, чем второй, хотя заряд ядра атома у него меньше. Д. И. Менделеев расположил Ag, K, Co, Ni, Te и I в таблице не в порядке возрастания атомных весов (современная формулировка Периодического закона устранила это кажущееся несоответствие)**.

Периодический закон указывает на периодический характер зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов. На рис. 1.11 и 1.12 показаны зависимости атомных объемов* и первых энергий ионизации атомов от порядкового номера элементов (т. е. от заряда атомного ядра). Эти зависимости выражаются кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Аналогичный характер имеет подобная зависимость и для многих других свойств (коэффициент сжимаемости, коэффициент расширения, температуры плавления и кипения, радиусы ионов и т. д.).

Свойств, которые не подчиняются периодической зависимости от порядкового номера элементов, очень мало. На первый взгляд, к непериодическим свойствам можно отнести удельную теплоемкость простых веществ.

* Простым телом (теперь говорят «простое вещество», или «элементное вещество») является вещество, состоящее из атомов одного элемента. Примеры таких веществ: металлический натрий, алмаз, графит, аргон.

** Первый элемент каждой из этих пар содержит сравнительно много тяжелого изотопа. Так, аргон, состоящий из изотопов с массовыми числами 36, 38 и 40, содержит 99% $^{40}_{18}\text{Ar}$; калий, состоящий из изотопов с массовыми числами 39, 40 и 41, содержит 93% $^{39}_{19}\text{K}$. У кобальта известен один стабильный изотоп $^{59}_{27}\text{Co}$, у никеля преобладает изотоп $^{58}_{28}\text{Ni}$.

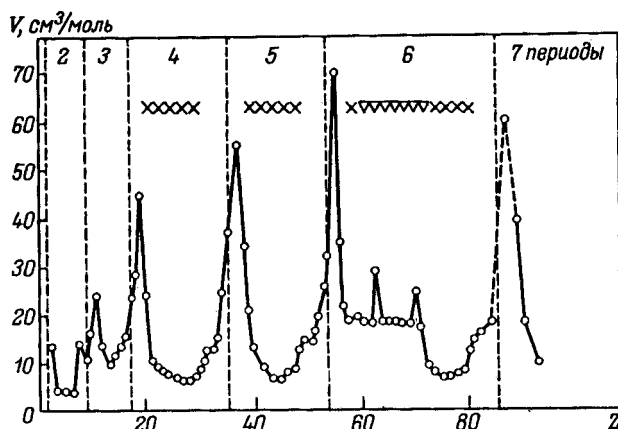


Рис. 1.11. Зависимость атомного объема простых веществ от порядкового номера элемента (x - элементы побочных подгрупп, ∇ - лантаноиды)

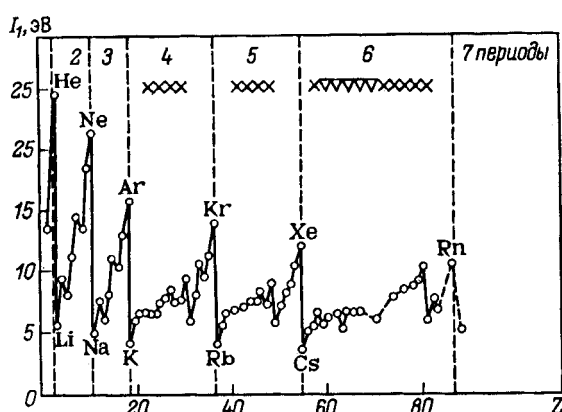


Рис. 1.12. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента (x - элементы побочных подгрупп, ∇ - лантаноиды)

* Атомным объемом называется объем, занимаемый одним молем простого вещества.

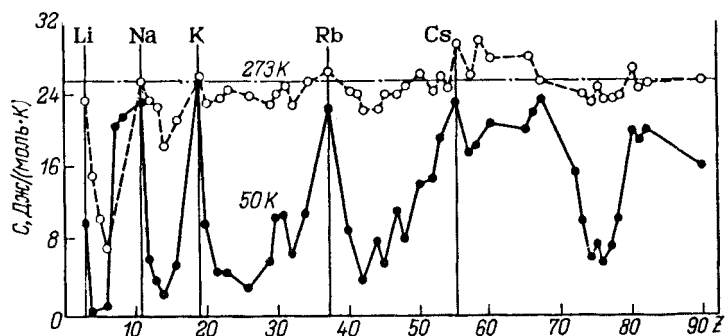


Рис. 1.13. Зависимость атомной теплоемкости от порядкового номера элемента

Действительно, атомная теплоемкость C - произведение удельной теплоемкости c [Дж/(г·К)] на атомную массу A , согласно *правилу Дюлонга и Пти*, есть величина приблизительно постоянная:

$$C = cA \approx 26 \text{ Дж/(моль·К)}. \quad (1.36)$$

Это правило раньше использовали для нахождения значений атомных масс. Правило показывает, что с ростом атомной массы удельная теплоемкость плавно уменьшается. Таким образом, данное свойство как будто бы не обнаруживает периодичности. Справедливость этого правила иллюстрирует зависимость на рис. 1.13: если исключить экспериментальные

точки для самых легких элементов, то остальные точки на графике для 273 К действительно группируются вокруг одной горизонтали (пунктирная кривая); эти точки близки к значению 26 Дж/(моль·К). Однако расположение на том же графике точек для 50 К выявляет периодичность изменения теплоемкости. Поэтому точнее следует считать, что кривая для 273 К на рис. 1.13 указывает не на зависимость, выраженную уравнением (1.36), а на «сглаживание» периодичности при повышении температуры.

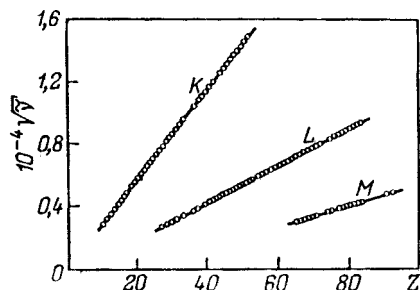


Рис. 1.14. Зависимость $(\tilde{\nu})^{1/2}$ для линий серий K, L, M рентгеновского спектра от порядкового номера элемента

Непериодическим свойством можно считать частоту линий рентгеновского спектра. Эта величина плавно возрастает с увеличением порядкового номера элемента в соответствии с уравнением

$$(\tilde{\nu})^{1/2} = A(Z - b), \quad (1.37)$$

где $\tilde{\nu}$ - волновое число определенной (первой, второй и т. д.) линии одной и той же серии рентгеновского спектра; Z - порядковый номер элемента; A и b - константы.

Справедливость уравнения (1.37) иллюстрирует рис. 1.14. Эта закономерность была установлена экспериментально в 1913 г. физиком Мозли (Англия). Работа Мозли позволила доказать, что заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента, и подтвердила правильность расположения элементов в периодической системе. Уравнение Мозли позволяет определять экспериментально порядковые номера элементов.

Уравнение (1.37) может быть получено теоретически. Как указано выше, рентгеновский спектр обусловлен переходами электронов на внутренних оболочках атома. Для атомов и ионов с одним электроном спектральный терм выражается соотношением (1.6). Применим это соотношение к электрону, расположенному на одной из внутренних оболочек атома. Электроны, находящиеся на большем расстоянии от ядра, чем рассматриваемый, оказывают малое влияние на энергию последнего, так как они значительно менее прочно связаны с ядром; их воздействием на рассматриваемый электрон можно пренебречь. Те электроны, которые находятся между рассматриваемым электроном и ядром, уменьшают притяжение электрона к ядру. Этот эффект можно формально рассматривать как уменьшение действующего на электрон заряда ядра на некоторую величину b , называемую постоянной экранирования. Тогда выражение (1.6) для терма приобретает вид

$$T = R[(Z - b)^2/n^2], \text{ откуда } \tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = (Z-b)^2 R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]. \quad (1.38)$$

Если рассматривать переходы электронов между одними и теми же энергетическими уровнями в разных атомах, то величина $R[(1/n_1^2) - (1/n_2^2)]$ будет постоянной; ее можно обозначить A^2 . Тогда получим уравнение, тождественное формуле Мозли (1.37).

2. Структура периодической системы элементов. Предложены сотни различных вариантов периодической системы элементов, однако широкое применение получили варианты, весьма близкие к таблице, составленной Д. И. Менделеевым.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева состоит из семи периодов, которые представляют собой горизонтальные последовательности элементов, расположенные по возрастанию заряда их атомного ядра. Периоды 1, 2, 3, 4, 5, 6 содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 элемента. Седьмой период не завершен. Периоды 1, 2 и 3 называют *малыми*, остальные - *большими*. Вследствие различия периодов по длине и другим признакам может быть много способов их относительного расположения в таблице. В настоящее время обычно применяют короткопериодный вариант, в котором периоды 1, 2 и 3 содержат по одному ряду элементов, а периоды 4, 5 и 6 имеют по два ряда. Пользуются также длиннопериодным вариантом, в котором все периоды состоят из одного ряда и начала и концы периодов расположены одинаково.

Каждый период (за исключением первого) начинается типичным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородным газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которому предшествует типичный неметалл. При этом переход от металла к неметаллу в периодах сопровождается постепенным ослаблением свойств, присущих металлам, и усилением свойств, характерных для неметаллов. Благородные газы отделяют типичный неметалл данного периода от типичного металла, открывающего следующий период.

В первом периоде, кроме гелия, имеется только один элемент - водород. Значит, следует ожидать, что водород сочетает свойства, типичные как для металлов, так и для неметаллов. Далее будет показано, что водород более сходен с галогенами, чем со щелочными металлами.

Четвертый и пятый периоды в отличие от второго и третьего периодов содержат *вставные декады* элементов: вслед за вторым элементом четвертого периода (Ca) расположены 10 *переходных элементов* (декада Sc - Zn), за которыми находятся остальные 6 основных элементов периода (Ga - Kr). Аналогично построен пятый период.

Следующие два периода (шестой и седьмой) имеют двойные вставки элементов. Вслед за вторым элементом шестого периода (Ba) расположена вставная декада (переходные элементы La - Hg), причем после первого переходного элемента La в нее в свою очередь вставлено 14 элементов - *лантаноидов** (Ce - Lu). После Hg располагаются остальные 6 основных элементов шестого периода (Tl - Rn).

Аналогично построен и незавершенный седьмой период. В нем за первым элементом вставной декады (Ac) следуют 14 элементов - *актиноидов* (Th-Lr). В последнее время La и Ac стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам.

* По соображениям удобства ряды лантаноидов и актиноидов записывают отдельно в низу таблицы (в короткопериодном варианте).

По вертикали периодическая система подразделяется на восемь групп (I-VIII), которые в свою очередь делятся на подгруппы - *главные*, или подгруппы А, начинающиеся с элементов первого и второго периодов, и *побочные*, или подгруппы Б, содержащие элементы вставных декад. Подгруппа VIII-особая, она содержит *триады* элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Таким образом, каждый элемент в периодической системе занимает строго определенное положение, которое отмечается *порядковым*, или *атомным*, номером (с указанием рядом символа элемента и других его характеристик).

Сходство элементов внутри каждой группы - наиболее заметная и важная закономерность в периодической системе. Детальное рассмотрение выявляет много других закономерностей, лишь частично рассмотренных в данной книге. В частности, проявляется *диагональное сходство* у пар элементов Li и Mg, Be и Al, B и Si и др. Эта закономерность обусловлена приблизительной компенсацией изменения свойств по вертикали (в группах) их изменением по горизонтали, (в периодах).

3. Предсказание свойств веществ с помощью Периодического закона.

Периодический закон Д. И. Менделеева дает возможность определять свойства простых веществ и химических соединений. Впервые предсказание свойств было осуществлено самим Д. И. Менделеевым; он рассчитал свойства и тех элементов, которые не были еще открыты. Как известно, предсказания Д. И. Менделеева полностью подтвердились. История естествознания не знает других примеров столь многостороннего прогноза, который бы так блестяще оправдался.

Для предсказания свойств простых веществ и соединений Д. И. Менделеев использовал следующий прием: он находил неизвестные свойства как среднее арифметическое из свойств окружающих элемент соседей в периодической системе, справа и слева, сверху и снизу. Этот способ может быть назван *методом Д. И. Менделеева*. Рассмотрим этот прием на примере селена. Соседями селена слева и справа являются мышьяк и бром, образующие водородные соединения H_3As и HBr , отсюда очевидно, что селен может образовать соединение H_2Se , и свойства этого соединения (температуры плавления и кипения, растворимость в воде, плотность в жидком и твердом состояниях и т. д.) будут близки к среднему арифметическому из соответствующих свойств соединений H_3As и HBr . Так же можно определить свойства H_2Se как среднее из свойств аналогичных соединений элементов, расположенных в периодической системе сверху и снизу от селена - серы и теллура, т. е. H_2S и H_2Te . Очевидно, что ре-

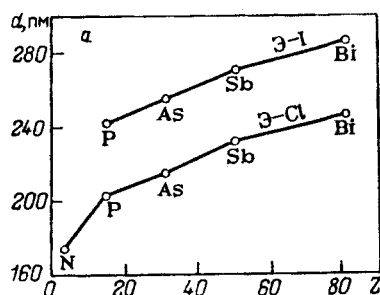


Рис. 1.15. К определению межатомного расстояния в молекулах методом сравнительного расчета:

a - зависимость межатомных расстояний Э-I и Э-Cl в молекулах иодидов и хлоридов элементов группы VA; b - взаимосвязь межатомных расстояний Э-I и Э-Cl

зультат получится наиболее достоверным, если вычислять свойства как среднее из свойств четырех соединений: H_3As , HBr , H_2S и H_2Te . Данный метод широко применяется и в настоящее время для оценки значений свойств неизученных веществ.

Возможны и другие пути применения Периодического закона для определения неизвестных физико-химических постоянных. В частности, предложено использовать Периодический закон в *методах сравнительного расчета* (М. Х. Карапетьянц). В этих методах физико-химические постоянные находят сопоставлением известных величин. Рассмотрим применение одного из методов сравнительного расчета (всего таких методов шесть) на примере определения межъядерного расстояния N-I в молекуле трииодида азота NI_3 .

Как видно из рис. 1.15а, зависимость расстояния между атомами иода и связанными с ним атомами элементов пятой группы P, As, Sb, Bi в газообразных PI_3 , AsI_3 , SbI_3 , BiI_3 от порядкового номера элементов нелинейная, поэтому определить по ней неизвестные расстояния N-I в NI_3 не представляется возможным. Аналогичная нелинейная зависимость наблюдается и для расстояния Э-Cl в газообразных соединениях NCl_3 , PCl_3 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$. Однако, если сопоставить расстояния Э-I с расстояниями Э-Cl, то оказывается, что точки хорошо ложатся на прямую (рис. 1.15 б), и это позволяет найти неизвестное расстояние N-I (214 пм). В дальнейшем будет приведено много примеров подобных сопоставлений, представляющих количественное выражение Периодического закона*.

1.6. СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОЛОЖЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ АТОМОВ

1. Заполнение электронных слоев и оболочек. Рассмотрим связь между электронным строением атомов в основном состоянии и положением элементов в периодической системе.

* Методами сравнительного расчета М. Х. Карапетьянцем с сотр. найдено более 6 тысяч неизвестных значений физико-химических свойств.

Первый элемент в периодической системе - водород. Его единственный электрон отвечает К - слою ($n=1$), т. е. состоянию $1s$. У гелия два электрона ($1s^2$), отличающиеся спинами.

В атомах элементов, следующих за гелием, формируется L-слой ($n=2$), так как наличие третьего электрона в первом слое означало бы нарушение запрета Паули. Второй электронный слой завершается у неона; у него заполнены и s -, и p -оболочки. В атомах элементов от натрия до аргона комплектуется третий электронный слой подобно второму.

После заполнения s -и p -оболочек в третьем слое остается свободной вся d -оболочка (10 вакансий), однако у следующих за аргоном калия и кальция начинает заполняться четвертый слой и лишь со скандия возобновляется достройка третьего слоя (формирование d -оболочки). Эта достройка заканчивается у атома меди. Заполнение d -оболочки в декаде переходных элементов Sc-Zn осуществляется не вполне регулярно - у атомов Cr и Cu на $4s$ -оболочке находятся не два электрона, а один, т. е. происходит, как иногда говорят, «провал» внешнего s -электрона на предшествующую d -оболочку. Состояния $3d$ и $4s$ близки по энергии, и добавление электронов в $3d$ -оболочку может вызвать перемену взаимного расположения этих подуровней. «Провал» электрона в атоме хрома приводит к заполнению d -оболочки наполовину (конфигурация d^5), а у меди - к ее полному укомплектованию (конфигурация d^{10}). Аналогичная неравномерность в застройке d - и f -оболочек наблюдается и в атомах элементов следующих периодов.

После цинка вплоть до криптона продолжается заполнение четвертого слоя ($4p$ -оболочки). Таким образом, вслед за двух- и двумя восьмиэлементными периодами идет большой период, содержащий 18 элементов.

Заполнение электронных оболочек у последующих 18 элементов (Rb-Xe) аналогично заполнению электронных оболочек уже рассмотренных 18 элементов четвертого периода (K-Kr); вслед за Rb($5s$) и Sr($5s^2$) на протяжении декады Y($4d$) – Cd($4d^{10}$) с несколькими «провалами» электрона комплектуется $4d$ -оболочка, затем последовательность заполнения нарушается и электроны поступают в p -оболочку пятого слоя, хотя свободна вся $4f$ -оболочка.

Дальнейшая застройка слоев и оболочек характеризуется уже двумя особенностями в пределах одного периода: хотя после Cs($6s$) и Ba($6s^2$) расположен La($5d$), однако поступление электронов в недостроенный ранее слой, начиная с La, временно прекращается. Затем создается $4f$ -оболочка, т. е. от Ce($4f^2$) до Lu($4f^{14}$) электроны поступают в недостроенный ранее более глубинный четвертый слой. После лютетия от Hf($5d^2$) до Au($5d^{10}$) заканчивается застройка $5d$ -оболочки, а начиная от Hg и кончая Rn, продолжается застройка шестого электронного слоя. Так завершается шестой период, содержащий 32 элемента.

Заполнение электронных оболочек и слоев атомов элементов седьмого периода аналогично описанному выше для шестого периода: после формирования $7s$ -оболочки (элементы Fr и Ra) заполняется $6d$ -оболочка - вставная декада с первым элементом Ac($6d$), которая прерывается актиноидами от Th до Lr($5f^{14}$). После формирования электронной структуры у актиноидов начинает снова заполняться $6d$ -оболочка (элементы курчатовий, Z=104, нильсборий Ns, Z=105, и далее элементы с порядковыми номерами 106 и 107; седьмой период не завершен).

Правило, описывающее атомные структуры (в общих чертах, без учета «провалов» электронов), сформулировано ученым В. М. Клечковским (СССР): **заполнение электронных оболочек в атомах элементов происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $n+l$; при равенстве этих сумм для двух оболочек сначала заполняется оболочка с меньшим значением n .**

Таким образом, основные особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов элементов в порядке расположения их в периодической системе следующие.

1. Начало периода элементов совпадает с началом образования нового электронного слоя. Каждый период завершается благородным газом. У атомов благородных газов (кроме гелия) наружный слой состоит из 8 электронов и имеет строение ns^2np^6 .

2. Элементы главных и побочных подгрупп отличаются порядком заполнения электронных оболочек. У атомов элементов главных подгрупп заполняются либо внешние ns -оболочки (I и II группы), эти элементы называют *s-элементами*, либо внешние np -оболочки (III-VIII группы), такие элементы называют *p-элементами*. У атомов элементов побочных подгрупп заполняются внутренние $(n-1)d$ -оболочки (за некоторыми исключениями, связанными с «провалами» электронов). Элементы побочных подгрупп образуют вставные декады: это Sc-Zn; Y-Cd; La-Hf-Hg; начало четвертой вставной декады Ac - в незавершенном седьмом периоде. Элементы этих декад называют *d-элементами*.

3. У лантаноидов Ce-Lu и актиноидов Th-Lr происходит заполнение соответственно $4f$ - и $5f$ -оболочек. Поэтому эти элементы называют *f-элементами*.

Указанные способности электронного строения определяют перечисленные ниже главные закономерности изменений свойств элементов в периодической системе.

1. Элементы первого периода - водород и гелий, в атомах которых заполняется первый электронный слой, по многим свойствам являются уникальными; некоторые их свойства (в частности, свойства иона H^+ , жидкого He) не встречаются ни у одного другого элемента.

2. Элементы второго периода, в атомах которых заполняется второй электронный слой, сильно отличаются от всех других элементов. Это объясняется тем, что энергия электронов во втором слое значительно ниже энергии электронов в последующих слоях, и тем, что во втором слое не может находиться более 8 электронов.

3. Элементы вставных декад, в атомах которых заполняются внутренние d -оболочки, значительно меньше отличаются друг от друга (в данном периоде), чем элементы главных подгрупп, у которых застраиваются внешние электронные оболочки.

4. Различия в свойствах соединений лантаноидов, в атомах которых застраивается $4f$ -оболочка, принадлежащая к третьему снаружи электронному слою, незначительны.

2. Закономерности в изменении энергий ионизации. Энергия ионизации является очень важной характеристикой атомов. От нее в значительной степени зависят характер и прочность химической связи. Энергия ионизации определяет также восстановительные свойства атомов, поскольку чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон.

Зависимость первых энергий ионизации от порядкового номера элемента показана на рис. 1.12. Выше отмечалось, что энергия ионизации является свойством, изменяющимся периодически. Подробнее обсудим эту зависимость.

Энергия ионизации приблизительно равна по значению и обратна по знаку той энергии, которой обладает наиболее слабо связанный электрон атома (или иона), находящегося в основном состоянии. Поэтому для выяснения закономерностей, характерных для энергии ионизации, необходимо рассмотреть факторы, определяющие энергию электронов в атомах. Если бы в атоме кроме рассматриваемого электрона других электронов не было, то энергия данного электрона в соответствии с уравнением (1.33) зависела бы только от заряда ядра Z и главного квантового числа n . Чем больше Z и меньше n , тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе и тем более прочно электрон связан с ядром. Наличие других электронов в атоме, кроме рассматриваемого, вносит значительные изменения в эту простую зависимость. Особенности влияния электронов можно объяснить, используя два понятия: *экранирование заряда ядра* и *эффект проникновения электронов к ядру*.

Эффект экранирования (см. также разд. 1.5.1) состоит в уменьшении воздействия на электрон положительного заряда ядра из-за наличия между рассматриваемым электроном и ядром других электронов. Этот эффект может быть количественно учтен введением постоянной экранирования. Представление об экранировании - это формальный способ учета взаимного отталкивания электронов в атоме.

Очевидно, что экранирование возрастает с увеличением числа электронных слоев, окружающих ядро.

Эффект проникновения электронов к ядру обусловлен тем, что согласно квантовой механике электрон с разной вероятностью может находиться в любой точке атома. Поэтому даже внешний электрон определенную долю времени находится в области, близкой к ядру, где мало проявляется экранирующее действие других электронов. Можно сказать, что внешний электрон проникает к ядру через слои внутренних электронов. Ясно, что эффект проникновения электрона увеличивает прочность связи его с ядром. При одинаковом значении n в непосредственной близости к ядру сконцентрирована тем большая часть электронного облака, чем меньше l , поэтому наиболее проникающими являются s -электроны, менее - p -электроны и еще менее - d -электроны. Этим объясняется последовательность расположения энергетических уровней s -, p -, d - и f - электронов, т. е. при одинаковых значениях n и Z наиболее низкая энергия характерна для s -состояния, более высокая - для p -состояния, еще выше - для d -состояния и т. д.

Кроме двух указанных эффектов некоторое влияние на прочность связи электронов в атоме оказывает взаимное отталкивание электронов, принадлежащих к одному и тому же слою. Этот эффект иногда также называют экранированием. Такое отталкивание особенно сильно, когда два электрона с противоположными спинами находятся на одной орбитали.

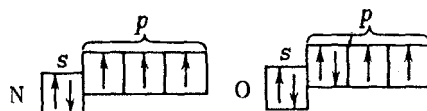
Используя изложенные сведения, рассмотрим закономерности изменения первых энергий ионизации I_1 элементов в порядке расположения их в периодической системе.

Первые энергии ионизации атомов щелочных металлов составляют (в эВ): 5,39(Li), 5,14(Na), 4,34(K), 4,18(Rb), 3,89(Cs). Энергии ионизации данных элементов имеют наиболее низкие значения. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра внутренними электронными слоями, которые предшествуют внешнему электрону. Уменьшение энергии ионизации от лития к цезию обусловлено возрастанием расстояния электрона от ядра по мере увеличения размера атомов.

Атомы элементов второго периода имеют следующие значения первой энергии ионизации (в эВ): 5,39(Li), 9,32(Be), 8,30(B), 11,26(C), 14,53(N), 13,61(O), 17,42(F), 21,56(Ne). Таким образом, при переходе от Li к Ne энергия ионизации возрастает, что объясняется увеличением заряда атомного ядра (при этом число электронных слоев остается одним и тем же). Однако, как видно из приведенных данных, I_1 возрастает неравномерно: у следующих за бериллием и азотом соответственно бора и кислорода наблюдается некоторое уменьшение I_1 , что объясняется особенностями электронного строения.

У бериллия, имеющего конфигурацию $1s^2 2s^2$, внешняя s -оболочка полностью заполнена, поэтому у следующего за ним бора электрон поступает в p -оболочку. p -Электрон менее прочно связан с ядром, чем s -электрон, поэтому первая энергия ионизации у бора меньше, чем у бериллия.

Строение внешнего электронного слоя атома азота и следующего за ним кислорода в соответствии с правилом Хунда выражается схемами



Из этих схем видно, что в атоме азота на каждой p -орбитали имеется по одному электрону. У атома кислорода электрон поступает на p -орбиталь, уже занятую одним электроном. Два электрона, находящиеся на одной и той же орбитали, сильно

отталкиваются, поэтому оторвать электрон от атома кислорода легче, чем от атома азота.

Аналогичная последовательность в изменении I_1 наблюдается для элементов всех периодов - наименьшую энергию ионизации имеет начинающий период щелочной металл, наибольшую - завершающий период благородный газ. У элементов вставных декад энергии ионизации сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому и они выше, чем для металлов главных подгрупп. Это обусловлено тем, что при одинаковом числе электронных слоев заряд ядер атомов элементов побочных подгрупп больше.

3. Вторичная периодичность. Неправильно было бы полагать, что свойства элементов (и их соединений) в подгруппах всегда монотонно меняются с порядковым номером. Например, из рис. 1.16, показывающего зависимость суммы первых четырех энергий ионизации для элементов IV группы от их порядкового номера, видно, что точки для атомов C, Si, Ti, Zr и Hf могут быть соединены плавной кривой, но для ряда C, Si, Ge, Sn, Pb ход кривой немонотонный (поэтому нельзя, например, найти суммарную энергию ионизации для Sn как полусумму этих величин для Ge и Pb). Аналогичный результат дает график зависимости количества выделившейся энергии при образовании оксидов типа ЭО₂ из простых веществ для элементов IV группы.

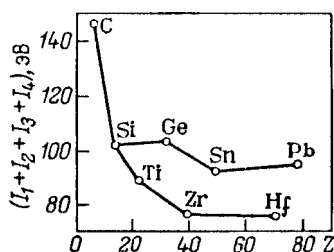


Рис. 1.16. Зависимость суммы первых четырех энергий ионизации атомов элементов IV группы от порядкового номера элемента

Здесь также проявляется немонотонность свойств. Такая закономерность получила название *вторичной периодичности*.

Открытое химиком Е. В. Бироном (Россия) в 1915 г. явление вторичной периодичности, наблюдающееся для многих свойств, было объяснено С. А. Шукаревым (1940 г.). Это явление связано с заполнением у атомов некоторых элементов *d*- и *f*-оболочек, приводящем к упрочнению связи с ядром внешних *s*-и *p*-электронов. Это упрочнение сильнее всего сказывается на свойствах *s*-электронов, менее - *p*-электронов и еще в меньшей степени - *d*-электронов. Вторичная периодичность проявляется резче всего в свойствах соединений элементов главных подгрупп со степенью окисления элемента, равной или близкой к номеру группы.

Предсказание свойств неизученных элементов (и их соединений) по методу Д. И. Менделеева, когда интерполяция свойств осуществляется как по вертикали, так и по горизонтали в таблице элементов, уменьшает возможную погрешность, связанную с проявлением вторичной периодичности.

4. Степень окисления. Одним из основных понятий в неорганической химии является степень окисления*. Под *степенью окисления* понимают заряд атома элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Степень окисления принято указывать арабской цифрой сверху символа элемента со знаком + или - перед цифрой**, например Cl^{+7} . Когда есть основания считать, что в кристаллах или в растворе действительно существуют ионы, то при обозначении их заряда знак + или - ставят после цифры (заряды 1+ 1- обозначают просто знаками + или -), например Ba^{2+} , Na^+ .

Для нахождения степеней окисления руководствуются следующими правилами: 1) степень окисления атомов в простых веществах равна нулю; 2) в молекулах алгебраическая сумма степеней окисления атомов с учетом их числа равна нулю, для ионов эта сумма равна заряду

иона; 3) степень окисления щелочных металлов всегда равна -1 ; 4) водород во всех соединениях, кроме гидридов (солеподобных соединений активных металлов NaH , CaH_2 и др.), имеет степень окисления $+1$, в гидридах степень окисления водорода равна -1 ; 5) степень окисления кислорода равна -2 . Исключение составляют пероксиды - соединения, содержащие группу $-\text{O}-\text{O}-$, где степень окисления кислорода -1 , и некоторые другие вещества (надпероксиды, озониды, фториды кислорода); б) фтор в соединениях всегда имеет степень окисления -1 .

* Синонимы: «состояние окисления», «окислительное число».

** Степень окисления обозначают также римскими цифрами (знак $+$ обычно не указывают), например, Mo^{VI} .

С помощью этих правил легко определить степень окисления элементов в различных соединениях. Например, в соединениях $\text{Na}_2^+\text{SO}_3^{2-}$ и $\text{Na}_2^+\text{SO}_4^{2-}$ степени окисления серы равны соответственно $+4$ и $+6$; марганец в KMnO_4 имеет степень окисления $+7$.

Следует подчеркнуть, что понятие «степень окисления» является формальным и обычно не дает представления об истинном заряде рассматриваемого атома в соединении. Во многих случаях степень окисления не равна также валентности данного элемента. Например, для углерода в метане CH_4 , метаноле CH_3OH , формальдегиде CH_2O , муравьиной кислоте HCOOH и диоксиде углерода CO_2 степени окисления углерода составляют соответственно -4 , -2 , 0 , $+2$ и $+4$, в то время как валентность углерода (число связей атома) во всех этих соединениях равна четырем.

Вместе с тем понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и при составлении химических уравнений. Так, степени окисления фосфора в соединениях HP^{+5}O_3 , $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$ и $\text{H}_4\text{P}_2^{+5}\text{O}_7$ одинаковы, значит эти соединения сходны по строению и должны сильно отличаться по свойствам от соединения $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$, в котором степень окисления фосфора другая. Особенно широко используется понятие «степень окисления» при подборе стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций.

Степени окисления закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому в периодической системе. Высшая степень окисления элементов в группе обычно равна номеру группы, таким образом, в периодах высшая степень окисления растет. В главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз обычно становятся более устойчивыми низкие степени окисления, в побочных подгруппах, наоборот, устойчивы более высокие степени окисления.

5. Атомные и ионные радиусы. Межатомные расстояния. Радиусы атомов и ионов – условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межъядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества.

При рассмотрении строения простых веществ, а также органических соединений обычно используют *атомные радиусы* r_a , при изучении строения неорганических соединений – *ионные радиусы* r_i .

Атомные радиусы подразделяют на радиусы атомов металлов, ковалентные радиусы и межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) радиусы, к которым относятся и радиусы атомов благородных газов.

Таблица 1.3. Атомные радиусы металлов

Металл	r_a , пм	Металл	r_a , пм	Металл	r_a , пм	Металл	r_a , пм
Li	155	Cu	128	Cs	268	Pr	182
Be	113	Zn	139	Ha	221	Eu	202
Na	189	Rb	248	La	187	Gd	179
Mg	160	Sr	215	Hf	159	Tb	177
Al	143	Y	181	Ta	146	Dy	177
K	236	Zr	160	W	140	Ho	176
Ca	197	Nb	145	Re	137	Er	175
Sc	164	Mo	139	Os	135	Tm	174
Ti	146	Tc	136	Ir	135	Yb	193
V	134	Ru	134	Pt	138	Lu	174
Cr	127	Rh	134	Au	144	Th	180
Mn	130	Pd	137	Hg	160	Pa	162
Fe	126	Ag	144	Tl	171	U	153
Co	125	Cd	156	Pb	175	Np	150
Ni	124	In	166	Ce	183		

В настоящее время структура большинства металлов хорошо известна. *Атомный радиус металла* считают равным половине расстояния между центрами любых двух смежных атомов в решетке металла. Значения атомных радиусов металлов приведены в табл. 1.3. В пределах периода элементов атомные радиусы металлов уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев в атомах металлов возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение ядром электронов. Так, для элементов третьего периода Na, Mg и Al радиусы r_a соответственно равны 189, 160, 143 пм. В меньшей степени снижается r_a элементов вставных декад, особенно в триадах элементов, входящих в VIII группу. Так, если $r_a(\text{Sc}) = 164$ пм, то r_a для Fe, Co, Ni соответственно равны 126, 125, 124 пм. Еще в меньшей степени снижается r_a в рядах лантаноидов и актиноидов. Так, при переходе от Ce (183 пм) к Lu (174 пм) r_a снижается всего на 9 пм.

В пределах главных подгрупп радиусы атомов увеличиваются при переходе от элементов сверху вниз, так как возрастает число электронных слоев. В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму r_a возрастает, а при переходе от второго к третьему возможно даже некоторое уменьшение атомного радиуса. Так, в подгруппе титана радиусы атомов Ti, Zr, Hf соответственно равны 146, 160, 159 пм. Это явление называется *лантаноидным сжатием* (см. ниже).

Ковалентные радиусы (радиусы атомов неметаллов) вычисляются также как половина межатомного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. В табл. 1.4 приведены значения ковалентных радиусов неметаллов r_k . Аналогично металлам в группах неметаллы с большим порядковым номером имеют больший атомный радиус, что обусловлено увеличением числа электронных слоев. Зависимость радиусов атомов

Таблица 1.4. Ковалентные радиусы неметаллов

Элемент	r_k , пм	Элемент	r_k , пм	Элемент	r_k , пм	Элемент	r_k , пм
H	37	O	60	S	102	Se	116
B	80	F	71	Cl	99	Br	114
C	77	Si	118	Ge	115	Te	135
N	55	P	95	As	125	I	133

неметаллов в периодах от порядкового номера более сложная. Так, для элементов во втором периоде r_k сначала снижается, а затем возрастает; такая закономерность объясняется особенностями химической связи (см. разд. 2.5).

Радиусы атомов благородных газов He, Ne, Ar, Kr и Xe равны соответственно 122, 160, 191, 201 и 220 пм. Приведенные значения получены из межатомных расстояний в кристаллах данных веществ, которые существуют при низких температурах. Для атомов этих элементов также наблюдается рост r_a с увеличением порядкового номера. Радиусы атомов благородных газов значительно больше радиусов атомов неметаллов соответствующих периодов, поскольку в кристаллах благородных газов межатомное взаимодействие очень слабое (силы Ван-дер-Ваальса), а для молекул других неметаллов характерна прочная ковалентная связь. Можно считать, что атомные радиусы благородных газов - это радиусы валентно не связанных атомов, т. е. *ван-дер-ваальсовы радиусы* (которые находят из межатомных расстояний в молекулярных кристаллах).

Важное значение для химика-неорганика имеют радиусы ионов (*ионные радиусы*). Если кристалл состоит из ионов, например $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+} \text{F}_2^-$, то межионное (межъядерное) расстояние можно рассматривать как сумму ионных радиусов r_i . Предложены различные способы разделения межионных расстояний на слагаемые, отвечающие отдельным ионам. Соответственно известен ряд шкал ионных радиусов (Гольдшмидта, Полинга и др). Наиболее распространена в настоящее время шкала так называемых «физических» радиусов ионов, предложенная физиками Шенноном и Прюиттом в 1969 г. В этой системе радиусов границей между ионами считается точка минимума электронной плотности на линии, соединяющей центры ионов. Такую систему радиусов удалось разработать благодаря появлению метода точного определения электронной плотности в кристаллах по рассеянию кристаллами рентгеновского излучения. Ионные радиусы по шкале Шеннона и Прюитта представлены в табл. 1.5 (указаны значения радиуса иона в кристаллической решетке при окружении его шестью ближайшими соседями).

На рис. 1.17 показаны относительные размеры отдельных ионов. Нужно отметить, что предположение о неизменности радиуса одного и того же иона в разных соединениях является приближенным.

Таблица 1.5. Радиусы ионов

Ион	r_i , пм	Ион	r_i , пм	Ион	r_i , пм	Ион	r_i , пм
Li ⁺	90	Mn ⁷⁺	60	Cd ²⁺	109	Lu ³⁺	100
Be ²⁺	59	Fe ²⁺	92	In ³⁺	94	Hf ⁴⁺	85
B ³⁺	41	Fe ³⁺	79	Sn ²⁺	122	Ta ⁵⁺	78
C ⁴⁺	30	Co ²⁺	89	Sn ⁴⁺	83	W ⁶⁺	74
N ³⁺	30	Co ³⁺	69	Sb ³⁺	90	Re ⁷⁺	67
N ⁵⁺	27	Ni ²⁺	83	Sb ⁵⁺	74	Os ⁶⁺	69
O ²⁻	126	Cu ⁺	91	Te ²⁻	207	Ir ³⁺	82
F ⁻	119	Cu ²⁺	87	Te ⁴⁺	111	Pt ²⁺	94
Na ⁺	116	Zn ²⁺	88	Te ⁶⁺	70	Pt ⁴⁺	77
Mg ²⁺	86	Ga ³⁺	76	I ⁻	206	Au ³⁺	99
Al ³⁺	67	Ge ²⁺	87	I ⁵⁺	109	Hg ²⁺	116
Si ⁴⁺	54	As ³⁺	72	I ⁷⁺	67	Tl ⁺	164
P ³⁺	58	As ⁵⁺	60	Cs ⁺	181	Tl ³⁺	103
P ⁵⁺	52	Se ²⁻	184	Ba ²⁺	149	Pb ²⁺	133
S ²⁻	170	Se ⁴⁺	64	La ³⁺	117	Pb ⁴⁺	92
S ⁴⁺	51	Se ⁶⁺	56	Ce ³⁺	115	Bi ³⁺	117
S ⁶⁺	43	Br ⁻	182	Ce ⁴⁺	101	Bi ⁵⁺	90
Cl ⁻	167	Br ⁵⁺	85	Pr ³⁺	113	Po ⁶⁺	81
Cl ⁵⁺	88	Rb ⁺	166	Nd ³⁺	112	At ⁷⁺	76
Cl ⁷⁺	41	Sr ²⁺	132	Pm ³⁺	111	Fr ⁺	194
K ⁺	152	Y ³⁺	104	Sm ³⁺	110	Ra ²⁺	155
Ca ²⁺	114	Zr ⁴⁺	86	Eu ³⁺	109	Ac ³⁺	126
Sc ³⁺	89	Nb ⁵⁺	78	Gd ³⁺	108	Th ⁴⁺	108
Ti ⁴⁺	75	Mo ⁶⁺	73	Tb ³⁺	106	Pa ⁴⁺	104
V ⁵⁺	68	Tc ⁷⁺	70	Dy ³⁺	105	U ⁶⁺	87
Cr ³⁺	76	Ru ⁴⁺	76	Ho ³⁺	104	Np ⁴⁺	101
Cr ⁶⁺	58	Rh ³⁺	81	Er ³⁺	103	Pu ⁴⁺	100
Mn ²⁺	81	Pd ²⁺	100	Tm ³⁺	102	Am ³⁺	112
Mn ⁴⁺	67	Ag ⁺	129				

Сравнение атомных радиусов с ионными показывает, что радиус катиона металла меньше атомного радиуса этого металла, например $r_a(\text{Mn}) = 130$ пм, а $r_i(\text{Mn}^{2+}) = 81$ пм. Различие между r_i и r_a для одного элемента тем значительнее, чем больше заряд иона. Это объясняется тем, что превращение атомов в катионы вызывает стягивание электронных оболочек, причем уменьшение радиуса тем значительнее, чем больше электронов теряет атом.

Рассмотрение данных табл. 1.5 и рис. 1.17 позволяет выявить следующие закономерности для радиусов одноатомных ионов.

1. У ионов одинакового заряда со сходным электронным строением радиус тем больше, чем больше электронных слоев имеет ион.

2. Радиус ионов, содержащих одинаковое число электронов (*изоэлектронных ионов*), уменьшается с ростом заряда иона. Так, в ряду S²⁻, Cl⁻, K⁺, Ca²⁺ радиусы равны соответственно 170, 167, 152, 114 пм. Особенно сильно этот эффект проявляется у положительных ионов, что обусловлено в основном двумя причинами:

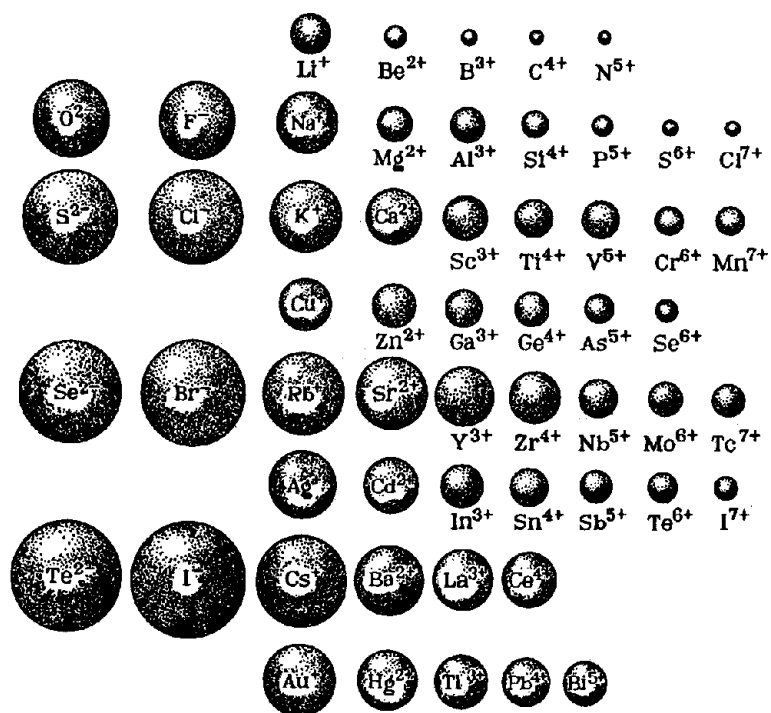


Рис. 1.17. Сравнительные размеры ионов

во-первых, при увеличении заряда иона электроны сильнее притягиваются к центру иона, во-вторых, ионы большего заряда сильнее взаимодействуют с ионами противоположно заряженными, что ведет к уменьшению межионных расстояний и, следовательно, радиусов ионов. У отрицательных ионов при увеличении заряда электроны, наоборот, сильнее отталкиваются от иона, однако влияние второго фактора остается тем же самым, и оно, как правило, меньше эффекта отталкивания электронов от иона.

3. У ионов, имеющих электронную конфигурацию атомов благородных газов (*s*- и *p*-оболочки), радиусы больше, чем у ионов, имеющих во внешнем слое *d*-электроны. Например, радиус иона K^+ составляет 152 пм, а радиус иона Cu^+ равен 91 пм. Это связано с тем, что при переходе от *s*- и *p*-элементов к *d*-элементам в периодах заряд атомного ядра растет; так, $Z_K=19$, а $Z_{Cu}=29$. У ионов *d*-элементов с одинаковым зарядом в пределах одного периода радиусы также уменьшаются с ростом заряда ядра; так, $r_i(Fe^{2+}) = 92$ пм, а $r_i(Ni^{2+}) = 83$ пм. Эффект уменьшения радиусов ионов *d*-элементов называется *d-сжатием*.

4. Аналогично уменьшаются с ростом порядкового номера элементов радиусы ионов, образуемых лантаноидами (радиус иона Ce^{3+} равен 115 пм, а Lu^{3+} - 100 пм). Эта закономерность называется *лантаноидным сжатием*. В ионах лантаноидов число электронных слоев одинаково. С увеличением заряда ядра притяжение электронов к ядру усиливается, вследствие чего уменьшается радиус ионов.

Рис. 1.17 иллюстрирует также периодичность изменения радиусов ионов. Следовательно, и для r_i характерна зависимость, подобная показанной на рис. 1.11. Закономерность изменения r_i можно описать количественно, воспользовавшись методом сравнительного расчета. Это иллюстрируется на двух примерах, представленных на рис. 1.18. На основании данных, приведенных на рис. 1.18б, можно оценить неизвестное из эксперимента значение $r_i(At^-)$.

Как уже было сказано, понятие об ионных радиусах во многих случаях условно: постоянство радиуса одного и того же иона в различных соединениях соблюдается лишь приближенно. Обычно указываемый заряд иона следует понимать буквально только для одно- и двухзарядных ионов в соединениях, где велика доля ионной связи. Ионы с большим зарядом практически не встречаются в кристаллах (гидратированные одноатомные ионы с зарядами 2+, 2- и 3+, иногда и 4+ существуют в водных растворах). В соединениях, содержащих элементы в степени окисления выше +2, связь, как правило, не бывает ионной,

поэтому понятие о радиусе иона в этих случаях является таким же формальным, как понятие о степени окисления. Однако изменение радиусов ионов характеризует изменение межатомного расстояния, а это позволяет понять многие свойства веществ, содержащих элементы в данных степенях окисления.

6. Координационное число. Каждый атом или ион в кристаллическом веществе всегда окружен другими частицами (атомами, ионами или молекулами).

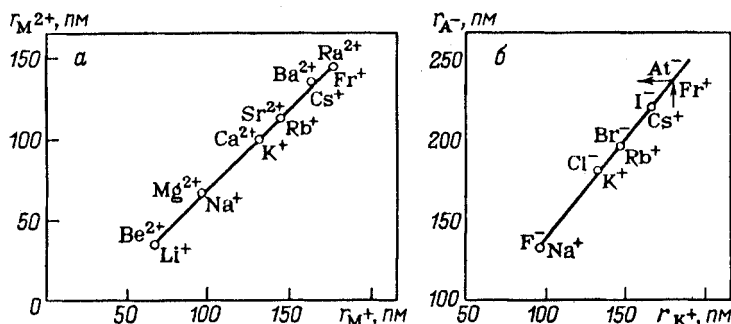


Рис. 1.18. Сопоставление радиусов ионов металлов IA и IIА подгрупп (а) и изоэлектронных ионов щелочных металлов и галогенов (б)

В многоатомных ионах кислородсодержащих кислот, например в анионах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^-$, вокруг атома неметалла P, S, Cl находятся атомы кислорода. Исследования показывают, что число соседних частиц, окружающих атом или ион, как правило, определенное и зависит как от природы рассматриваемого атома (иона), так и от его окружения. Число частиц, непосредственно окружающих рассматриваемый ион (или атом), называется *координационным числом* (используемое сокращенное обозначение к. ч.). Так, в ионах $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^-$ к. ч. атомов фосфора, серы и хлора равно четырем, в ионах $(\text{SO}_3)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$ к. ч. серы, углерода и азота равно трем.

Понятие о координационном числе применяют при рассмотрении окружения атомов не только в кристаллах, но и в свободных молекулах (в газах) и в многоатомных ионах, существующих в растворах. Для большинства металлов к. ч. равно 12, что соответствует наиболее плотной упаковке частиц в кристаллической решетке.

В соединениях часто к. ч. равно 3, 4 и 6. Например, в кристалле хлорида натрия, в котором попеременно расположены ионы Na^+ и Cl^- , для обоих ионов к. ч. одинаково и равно шести. Для ионов, имеющих аналогичное электронное строение, как правило, к. ч. возрастает с увеличением размера иона. Это можно показать на примере анионов кислородсодержащих кислот элементов подгруппы IVA. В соответствии с увеличением размера центрального атома элемента Э в ионах $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ к. ч. Э равно соответственно 3, 4 и 6.

В то время как свойства элементов в пределах одного периода изменяются очень сильно, к. ч. их почти постоянно. Так, в кислородсодержащих кислотах элементов второго периода H_3BO_3 , H_2CO_3 , HNO_3 к. ч. элемента равно 3; для элементов третьего периода в аналогичных соединениях H_4SiO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 к. ч. равно 4. Более высокие к. ч. характерны для элементов в следующих периодах. Как правило, к. ч. элемента в родственных соединениях определяется в основном номером периода и обычно не зависит от номера группы. К. ч. одного элемента может изменяться в зависимости от того, какие атомы соединены с рассматриваемым элементом, например, если в H_3PO_4 к. ч. фосфора равно 4, то в HPF_6 фосфор имеет к. ч. 6.

Радиусы атомов и ионов зависят от координационного числа. Значение радиуса r_a или r_i , при другом к. ч. можно найти умножением r при данном к. ч. на определенный коэффициент. Так, для определения радиусов атома с к. ч. 8, 6 и 4 нужно умножить r_a , отвечающий к. ч. = 12, соответственно на 0,97, 0,96 и 0,88. Для ионов при переходе от к. ч. 6 к 12, 8 и 4 значение r_i нужно умножить соответственно на 1,12, 1,03 и 0,94.