



**НАУКА В РЕГИОНЫ**

Методические материалы по  
химии  
(структура атома)



**Иннопрактика**

2017

Данное пособие предлагает школьникам ознакомиться с теоретическими основами ядерной химии и физики, углубить свои знания в области строения ядра и устройства его электронных оболочек.

*д.х.н., акад. А. Л. Бучаченко  
д.т.н., проф. Н. Н. Кулов*

*Автор  
М.А. Богородская*



# Структура атома

Редакторы: Е.С. Фёдорова

Корректоры: Е.С. Фёдорова, И.В. Вовченко

Компьютерная верстка: П.В. Симкина, В.В. Белосевич, А.О. Светличный

## 0.1 Структура атома

Во тьме должны  
обращаться физики, а  
особливо химики, не  
зная внутреннего  
нечувственных частиц  
строения.

---

М. В. Ломоносов

Одна из старейших научных гипотез гласит, что вещество нельзя делить бесконечно. Наступит предел, когда будут получены наименьшие возможные частицы вещества. Идею выдвинули древнегреческие философы Левкипп и Демокрит (V - IV вв. до н.э.), и назвали эти частицы атомами (*др.-греч. α - не, без; τόμος - кусок, часть, ломТЬ*). Столь прогрессивные идеи не нашли отклика в сердцах современников, и о них забыли на две с лишним тысячи лет.

Только в XVIII в. химики вернулись к представлениям о мельчайших частицах для объяснения новых экспериментальных результатов. Оказалось, что все соотношения между массами и объёмами реагирующих веществ основаны на том, что каждый химический элемент обладает свойственной ему массой атома. В 1808 г. Джон Дальтон сформулировал атомистическую теорию, согласно которой, все вещества состоят из атомов, мельчайших неделимых частиц, которые не могут быть ни созданы, ни уничтожены. Атомы находятся в непрерывном хаотичном движении, а, соединяясь между собой, образуют разнообразные и многочисленные химические соединения.

---

*А. М. Бутлеров: «Атомы не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам средствами и сохраняются лишь в тех химических процессах, которые известны теперь, но могут быть разделены в новых процессах, которые будут открыты впоследствии».*

На рубеже XIX-XX вв. в научном мире состоялись великие открытия, которые заставили ученых усомниться в неделимости атома, а именно: открытие рентгеновского излучения (Э. Резерфорд, ноябрь 1895 г.), природной радиоактивности (А. А. Беккерель, М. и П. Кюри, февраль 1896 г.), электрона (Дж. Дж. Томсон, 1897 г.).

Дж. Дж. Томсон представлял атом, как электронейтральную систему шарообразной формы, имеющую радиус порядка  $10^{-10}$  м. Положительный заряд атома равномерно распределен по всему объему шара, а отрицательно заряженные электроны находятся внутри него. Модель получила шутливое название пудинг с изюмом (plum pudding, рис.1).

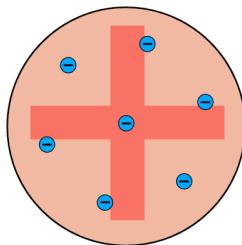


Рис. 1: Опыт Э.Резерфорда

Для подтверждения (или опровержения) справедливости этой теории Э. Резерфорд изучил рассеяние  $\alpha$ -частиц на тонких ( $0,1 - 1$  мкм) золотых и платиновых фольгах. Схема его эксперимента показана на рис. 2.

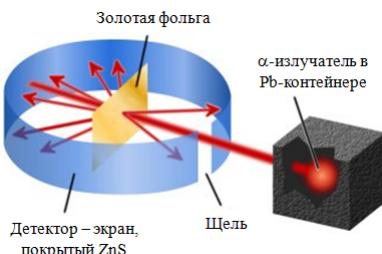


Рис. 2: Опыт Э.Резерфорда

Из узкого отверстия защитного свинцового контейнера выходил узкий, практически параллельный, поток  $\alpha$ -частиц. Проходя через фольгу,  $\alpha$ -частицы заканчивали свой путь на экране, покрытом сцинтиллятором (от лат. scintillatio - сверкание, мерцание) - сульфидом цинка, в котором при попадании частицы возникала вспышка света. За вспышками в различных частях экрана Э. Резерфорд наблюдал с помощью микроскопа.

Если справедлива гипотеза Дж. Дж. Томсона, то  $\alpha$ -частицы практически не должны изменять траекторию своего движения, и вспышки должны были возникать напротив источника излучения (рис. 3).

Однако эксперимент не подтвердил теорию Дж. Дж. Томсона: достаточно большое количество частиц отклонялось на большие углы, а некоторые ( $1 : 10000$ ) летели в обратную сторону. Впечатление от полученных результатов Э. Резерфорд выразил в известной фразе: «Это было почти столь же невероятно, как если бы Вы стреляли 15-

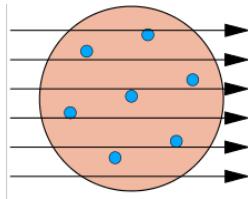


Рис. 3: Гипотетическое взаимодействие  $\alpha$ -частиц с веществом в соответствии с моделью атома Дж. Дж. Томсона

дюймовым снарядом в кусок папиросной бумаги, а снаряд возвратился бы к Вам и нанес удар». Поэтому ученый предложил другую модель атома – планетарную (рис. 4).

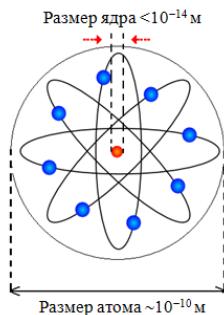


Рис. 4: Планетарная модель атома Э. Резерфорда

В центре атома находится плотное положительно заряженное ядро, диаметр которого не превышает  $10^{-14}$  –  $10^{-15}$  м. Это ядро занимает только  $\frac{1}{10^{12}}$  часть полного объема атома, но содержит весь положительный заряд и не менее 99,95% его массы. Вещество, составляющее ядро атома имеет колоссальную плотность – более  $10^{12}$  г/см<sup>3</sup> (кубик ядерного вещества объемом 1 мм<sup>3</sup> имел бы массу 1000 т).

Согласно планетарной модели атома, объем атома обеспечивает электронное облако, размер которого на 4-5 порядков больше размера ядра. В поле ядер положительно заряженные  $\alpha$ -частицы отклоняются от первоначальной траектории, а те, которые испытали лобовое столкновение с ядром (крайне редкие), летят в обратную сторону (рис. 5).

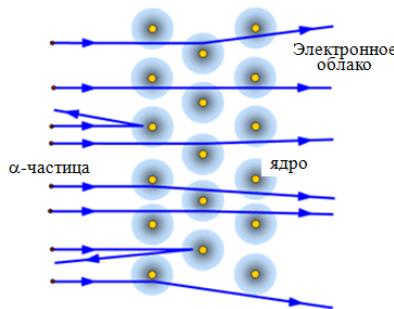


Рис. 5: Схема взаимодействия  $\alpha$ -частиц с веществом в соответствии с моделью атома Э. Резерфорда

Ядро водорода – самого легкого атома – Э. Резерфорд предложил назвать протоном. Протоны содержатся в ядре атома любого химического элемента. Э. Резерфорд также предсказал существование частицы с такой же массой, как у протона, но не имеющей электрического заряда, и даже придумал для нее название - нейтрон (лат. neuter – ни тот, ни другой).

В 1932 г. было установлено, что при бомбардировке бериллия  $\alpha$ -частицами возникает жесткое, сильно проникающее излучение – «бериллиевые лучи», которые не отклоняются в электрическом и магнитном полях. Эти лучи свободно, практически не ослабляясь, проходили через толстые слои свинца и других тяжелых материалов,

---

но хорошо поглощались веществами, содержащими атомы легких элементов, например, парафином. При этом возникали протоны отдачи, которые можно было регистрировать с помощью существующих в то время детекторов ионизирующих излучений.

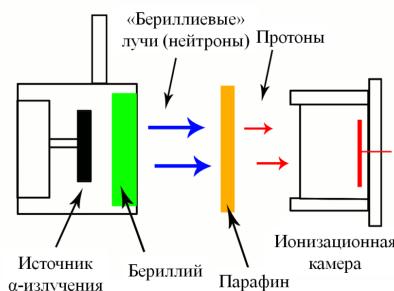
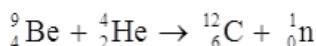


Рис. 6: Установка для обнаружения нейтронов

Дж. Чедвик предположил, что бериллий испускает поток тяжёлых нейтральных частиц (1932 г.) - нейтронов, которые возникают в соответствии с уравнением ядерной реакции (о которых мы поговорим позднее).



Когда все частицы, составляющие атом, были идентифицированы, сложились современные представления о внутреннем строении атома. В центре атома находится ядро, содержащее **нуклоны** (*лат. nucleus* - ядро) – положительно заряженные **протоны** и не имеющие электрического заряда **нейтроны**. Суммарное число протонов и нейтронов называют **массовым числом А**. Масса атома сконцентрирована в ядре ( $>99,95\%$ ). На неко-

Таблица 1: Свойства некоторых элементарных частиц

Частица	Заряд, Кл	Отн. заряд	Масса, кг	Масса, а.е.м.	Расположение в атоме	Символ
Протон	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,007276	В ядре	${}_1^1 p$
Нейтрон	0	0	$1,6749 \cdot 10^{-27}$	1,008665	В ядре	${}_0^1 n$
Электрон	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	В-г ядра	${}_{-1}^0 e$

тором расстоянии от ядра находятся **электроны** – отрицательно заряженные частицы. По абсолютной величине заряды протона и электрона равны. Число электронов в оболочке нейтрального атома равно числу протонов (так как атом электроннейтрален). **Элементарным электрическим зарядом** принято считать заряд электрона (по абсолютной величине), равный приблизительно  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Характеристики всех этих частиц приведены в табл. 1.

С учётом сказанного, **атом** – наименьшая часть химического элемента, способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем его свойств (в отличие от молекулы, которая является наименьшей частицей химического вещества).

Размеры атома определяются размерами его электронной оболочки, не имеющей строго определённых границ. Выполненные в XX в. эксперименты показали, что характерной оценкой радиуса атома является 1 ангстрем ( $1\text{\AA}$ ), или  $1 \cdot 10^{-10}$  м (0,1 нм). Радиусы атомных ядер на 4–5 порядков меньше ( $10^{-15}$  –  $10^{-14}$  м), поэтому ядро можно рассматривать как точечный положительный заряд.

В 1913 г. английский физик Г. Мозли предположил, что порядковый номер элемента в таблице Менделеева отражает величину электрического заряда ядра, и этот

---

заряд возрастает на единицу при переходе одного элемента к другому. Он назвал порядковый номер элемента **атомным номером** и обозначил его символом  $Z$ . Атомный номер одинаков для каждого атома данного химического элемента: например,  $Z = 6$  для всех атомов углерода. Если число нейтронов обозначить символом  $N$ , то

$$A = Z + N.$$

Таким образом, ядро может быть описано всего лишь двумя числами – атомным номером  $Z$  и массовым числом  $A$ . Для обозначения ядра к символу элемента добавляют массовое число и атомный номер:  ${}_Z^A\text{Э}$ (например,  ${}_8^{16}\text{O}$ ) Обычно атомный номер опускают, поскольку символ элемента однозначно его определяет, например,  ${}^{16}\text{O}$ . Сококупность атомов с одинаковым зарядом ядра (числом протонов  $Z$ ) называется **химическим элементом**.

Разновидность атомов химического элемента с определенным протонно-нейтронным составом ядра называют **нуклидом** (лат. nucleos - ядро; др.-греч. ειδος - вид, сорт). Более точно, **нуклид** - это каждый отдельный вид атомов химического элемента, который характеризуется атомным номером, массовым числом, энергетическим состоянием ядра и обладающий временем жизни, достаточным для наблюдения.

Нуклиды, обладающие одинаковым числом протонов  $Z$ , но различным числом нейтронов  $N$  и, следовательно, различными массовыми числами

$$A = N + Z,$$

называются **изотопами**. Обозначения изотопа кислорода-16:  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{16}\text{O}$  или O-16 – одинаково правильны.

За исключением изотопов водорода ( ${}^1\text{H}$ , или H – протий,  ${}^2\text{H}$ , или D – дейтерий,  ${}^3\text{H}$ , или T – тритий, рис. 7)

изотопы не имеют собственных названий.

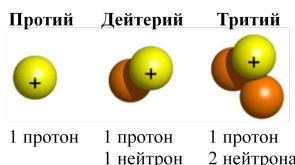


Рис. 7: Изотопы водорода

Большинство элементов представляют собой природную смесь изотопов. Максимальное количество стабильных изотопов имеет олово – у него их десять. Всего лишь 23 элемента представлены в природе только одним стабильным изотопом (фтор, натрий, алюминий, фосфор, кобальт, мышьяк, йод, цезий, золото, висмут и др.). Такие элементы называются **моноизотопными**. Элементы  $_{43}\text{Tc}$ ,  $_{61}\text{Pm}$  и самые тяжёлые, начиная с  $_{84}\text{Po}$ , вообще не имеют стабильных изотопов. Радиоактивные изотопы есть у всех элементов.

Условно все нуклиды можно разделить на две группы.

1) **Стабильные.** 282 стабильных нуклида соответствуют 81 элементу.

2) **Долгоживущие.** Долгоживущими принято считать нуклиды со средним временем жизни  $> 5 \cdot 10^8$  лет, что обеспечивает их существование в природе в заметных количествах (например,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  и др.).

3) **Радиоактивные** нуклиды, для которых среднее время жизни  $< 5 \cdot 10^8$  лет. Известно около 3000 радионуклидов. Некоторые из них существуют в природе в малых количествах вследствие непрерывного образования при распаде долгоживущих нуклидов или в ядерных реакциях. Однако большинство радиоактивных нуклидов

---

получается искусственно.

Все нуклиды с одинаковым массовым числом называются **изобарами**.

*Правило запрета Маттауха-Щукарева: не могут существовать два стабильных изобара, заряды ядер которых отличаются на единицу.*

Нуклиды с одинаковым числом нейтронов называются **изотонами**.

Масса атома определяется, в основном, массой его ядра (т.е. количеством протонов и нейронов в ядре).

Значения масс атомов лежат в пределах от  $10^{-27}$  до  $10^{-25}$  кг. В физике и химии массу атома обычно выражают в **атомных единицах массы (а.е.м.)**. В качестве стандартной единицы атомной массы выбрана  $1/12$  часть массы атома изотопа углерода-12, так как с расцветом масс-спектрометрии потребовалось определение масс многих органических соединений, в состав которых обязательно входят атомы углерода:

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{m(\text{атома } ^{12}\text{C})}{12} \cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Биологи называют атомную единицу массы **Дальтон** (Да):

$$1 \text{ Да} = 1 \text{ а.е.м.}$$

Относительной атомной массой элемента (или молекулы) называют отношение массы атома (молекулы) к  $1/12$  части абсолютной массы атома углерода-12.

Число атомов или молекул в обычных образцах вещества очень велико, поэтому для определения количества

вещества используют специальную единицу измерения – моль (одна из основных единиц системы СИ). **Моль** – это количество вещества, которое содержит столько же частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.), сколько атомов углерода содержится в 12 г изотопа  $^{12}\text{C}$ , а именно  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ .

Величину  $N_A$ , равную  $6,022 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ , называют постоянной (числом) Авогадро. Например, заряд 1 моля электронов можно получить умножением заряда электрона на число Авогадро:

$$F = q_e \cdot N_A = 1,6022 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cong 96485 \text{ (Кл/моль)},$$

где  $q_e$  – заряд электрона. Полученная величина  $F$  называется **числом Фарадея**.

**Молярная масса  $M$**  (г/моль) – это масса 1 моля вещества (г/моль). Она численно равна массе молекулы, выраженной в а. е. м.; масса молекулы, в свою очередь, находится сложением масс (а. е. м.) входящих в неё атомов. Количество вещества  $\nu$ (моль) определяется как

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{\mathbf{m(\text{вещества})}}{\mathbf{M(\text{вещества})}},$$

где  $N$  – число атомов.

В таблице Менделеева указаны относительные атомные массы *природной смеси изотопов* в а. е. м. Например, относительная атомная масса хлора равна 35,45, так

---

как в природе существуют два стабильных изотопа хлора с различной распространенностю:  $^{35}\text{Cl}$  (75,77%) и  $^{37}\text{Cl}$  (24,23%). Относительную атомную массу смеси изотопов можно рассчитать по уравнению:

$$M_{\text{см}} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \dots$$

где  $x_i$  и  $M_i$  – мольная доля и атомная масса i-го изотопа в смеси соответственно. Сумма всех долей в смеси равна 1.

$$\boldsymbol{x}_1 + \boldsymbol{x}_2 + \boldsymbol{x}_3 + \dots = 1 .$$

## Примеры задач с решениями.

### Задача 1

Природная смесь содержит два изотопа меди  $^{63}\text{Cu}$  (масса атома 62,93) и  $^{65}\text{Cu}$  (масса атома 64,93), и молярная масса природной смеси изотопов равна 63,55 г/моль. Определите количество протонов, нейtronов и электронов в каждом нуклиде. Определите состав природной смеси в % ат.

### Решение.

|| Порядковый номер меди – 29, следовательно, в любом изотопе меди  $Z = 29$  протонов. Так как атом электрически нейтральная частица, то число отрицательно заряженных электронов равно количеству положительно заряженных протонов, т.е. тоже равно 29. Массовое число складывается из числа протонов и нейtronов, поэтому в изотопе  $^{63}\text{Cu}$  нейtronов  $N = A - Z = 63 - 29 = 34$ , а в изотопе  $^{65}\text{Cu}$   $N = 65 - 29 = 36$ .

$$M_{\text{см}} = x \cdot 62,93 + (1 - x) \cdot 64,93 \cong 63,55$$

Откуда  $x = 30,83\%$ .

**Ответ:** 30,83%. ||

### Задача 2

В природе существуют два стабильных изотопа хлора:  $^{35}\text{Cl}$  (масса атома 34,97, содержание 75,77 ат. %) и  $^{37}\text{Cl}$  (масса атома 36,97, содержание 24,23 ат. %). Определите относительную атомную массу природной смеси изотопов.

---

**Решение.**

$$\parallel M_{\text{см}} = 0,7578 \cdot 34,97 + 0,2422 \cdot 36,97 \approx 35,45.$$

**Ответ:** 35,45.  $\parallel$

**Задачи для самостоятельного решения.**

1) Укажите количества протонов, нейтронов и электронов в стабильных атомах  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ . Чем являются по отношению друг к другу указанные нуклиды? (Варианты ответа: изотопы, изобары, изотоны).

2) Сколько протонов, нейтронов и электронов в молекулах:  $\text{CCl}_4$  с молекулярной массой 161;  $\text{SO}_2$  с массой 102;  $\text{H}_2\text{O}$  с массой 22? (в молекулах могут находиться редкие стабильные изотопы)

3) Сколько электронов и протонов содержат:  $\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NF}_3$ ?

4) Имеется 6 изотопов кальция с массовыми числами 40, 42, 43, 44, 46 и 48. Сколько нейтронов, протонов и электронов содержат эти атомы?

5) Относительная атомная масса иридия равна 192,2. Иридий встречается в природе как смесь изотопов  $^{191}\text{Ir}$  и  $^{193}\text{Ir}$ . Каково процентное содержание каждого изотопа в природном иридиевом?

6) Найдите содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  (ат. %) в природном углероде, состоящем из смеси  $^{12}\text{C}$  ( $M_{\text{ам}} = 12$  а.е.м.) и  $^{13}\text{C}$  ( $M_{\text{ам}} = 13,0033548$  а.е.м.). Атомная масса природной смеси изотопов – 12,011 а.е.м.

7) Вычислите атомную массу природного магния, если он имеет следующий изотопный состав: 78,7%  $^{24}\text{Mg}$ , 10,1%  $^{25}\text{Mg}$ , 11,2%  $^{26}\text{Mg}$  (в ат.%). (24,3)

8) Определите массы атомов  $^{127}\text{I}$  и  $^{197}\text{Au}$  в граммах.

9) Сколько атомов водорода содержится в 3 л аммиака (н.у.)? (2,42 · 10<sup>23</sup>)

10) Рассчитайте количество электронов в 22,4 л воды при н.у. ( $7,492 \cdot 10^{26}$ )

11) Определите количество атомов в 1 мг  $^{14}\text{C}$ . ( $4,3 \cdot 10^{19}$ )

12) Определите количество вещества (моль)  $^{99}\text{Tc}$ , которое содержится в образце массой 1,98 нг. ( $2,0 \cdot 10^{-11}$ )

13) Какой объем двуокиси углерода надо добавить к 3,36 л (н.у.) угарного газа, чтобы число электронов стало равным  $3,612 \cdot 10^{24}$ ? ( $3,97$  л)

14) Рассчитайте объем и радиус атомов кальция, исходя из предположения, что атомы имеют форму шара. Плотность кальция равна  $1,55 \text{ г/}^3$ . Объем шаров составляет 74% от общего объема. ( $31,7 \text{ \AA}^3$ ,  $1,96 \text{ \AA}$ )

15) Молярный объем некоторых простых веществ и их плотности приведены в таблице. Определите эти вещества.

$V_m, \text{ см}^3/\text{моль}$	14,75	10,21	8,50
$\rho, \text{ г/ см}^3$	13,6	19,3	22,6
ОТВЕТ	Hg	Au	Ir

16) Вычислите массовую долю нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  в растворе, если известно, что в 15,0 г раствора содержится  $4,8 \cdot 10^{23}$  атомов кислорода. ( $9\%$ )

17) Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния? Массовые доли кислорода и кремния в земной коре соответственно равны 0,47 и 0,295. ( $2,8$ )

18) Какое из следующих утверждений верно и для воды, и для  $\text{D}_2\text{O}$  (тяжелой воды)?

А. Вода и  $\text{D}_2\text{O}$  имеют одинаковую температуру кипения при одинаковом давлении.

Б. Молекула  $\text{D}_2\text{O}$  имеет на один нейтрон больше, чем молекула воды.

---

C. И вода, и D<sub>2</sub>O активно реагируют с щелочными металлами.

D.  ${}_1^1\text{H}$  и  ${}_1^2\text{D}$  являются аллотропными разновидностями водорода.

## 0.2 Энергия связи. Ядерные силы. Дефект массы

Между протонами внутри ядра действуют силы электростатического отталкивания. Однако наряду с ними в ядре существуют значительно большие силы притяжения – **ядерные силы**. Они действуют между протоном и протоном, протоном и нейтроном, нейтроном и нейтроном, а радиус их действия примерно равен среднему расстоянию между нуклонами (не более  $10^{-15}$  м). Ядерные силы – короткодействующие, и вдали от ядра их нет. Благодаря этим взаимодействиям, энергия ядра меньше, чем энергия свободных нуклонов, из которых ядро состоит, а масса ядра меньше суммы масс этих нуклонов.

**Дефект массы ( $\Delta m$ )** – это разность между суммой масс нуклонов в свободном состоянии и массой связанной системы (ядра), выраженной в атомных единицах массы:

$$\Delta m = (Z \cdot m_p + N \cdot m_n) - m_{\text{ядра}},$$

где  $m_{\text{ядра}}$ ,  $m_p$ ,  $m_n$  – массы ядра, протона и нейтрона соответственно в а. е. м. Так как на практике определяются не массы ядер, а массы атомов  $m_a$ , дефект массы рассчитывают (с погрешностью на энергию связи электронов в атоме)

$$\Delta m = (Z \cdot m_{\text{атома}H} + N \cdot m_n) - m_{\text{атома}},$$

где  $m_H = 1,007825$  масса атома водорода. Напомним  $m_n = 1,008665$ .

Дефект массы характеризует прочность ядра и является мерой энергии связи нуклонов в ядре в соответствии с соотношением Эйнштейна:

---

$$E = \Delta mc^2,$$

где с – скорость света в вакууме. Нетрудно рассчитать энергетический эквивалент атомной единицы массы, который равен

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{0,001(\text{кг}/\text{моль}) \cdot 299792458^2(\text{м}^2/\text{с}^2)}{6,022 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}(1/\text{моль})} \cong 1,492 \cdot 10^{-10} \text{ Дж.}$$

Хотя энергия связи нуклонов велика, выраженная в джоулях, она не особенно впечатляет. Поэтому единица энергии, применяемая в ядерной физике, – **электрон-вольт** (эВ), который равен кинетической энергии электрона, приобретённой им под действием разности потенциалов 1 В (рис. 8). **1 эВ = 1,60·10<sup>-19</sup> Дж.** Следовательно, энергетический эквивалент 1 а. е. м. в единицах эВ равен:

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1,492 \cdot 10^{-10} \text{ Дж}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж/эВ}} \cong 931,49 \cdot 10^6 \text{ эВ} = 931,49 \text{ МэВ}$$

Энергетические эквиваленты масс протона, нейтрона и электрона соответственно равны **938,27; 939,57** и **0,511** МэВ.

Превышение масс нуклонов над массой ядра, выраженное в энергетических единицах (учитывая, что энергетический эквивалент а. е. м. – это 931,49 МэВ), называется **энергией связи ядра W**:

$$\Delta W(A,Z) = \Delta m \cdot 931,49.$$

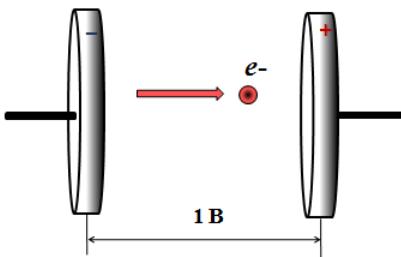


Рис. 8: Приобретение электроном дополнительной кинетической энергии 1 эВ

Энергия связи  $\varepsilon$ , приходящаяся на один нуклон, называется **средней**, или **удельной энергией связи нуклонов** в ядре:

$$\varepsilon = \frac{\Delta W}{A}.$$

Удельная энергия связи является мерой устойчивости ядер. Зависимость этой величины от массового числа  $A$  для стабильных и долгоживущих нуклидов имеет максимум и представлена на рис. 9.

При  $A \geq 12$  удельная энергия связи лежит в пределах от 7,4 до 8,8 МэВ. Наибольшее значение (т. н. **железный максимум**) приходится на область массовых чисел  $A \approx 60$  (железо, кобальт, никель).

Среди лёгких ядер наблюдаются нерегулярные изменения  $\varepsilon$ . В частности, удельные энергии связи  ${}^4\text{He}$  или  ${}^{12}\text{C}$  аномально высоки, а  $\text{D}$ ,  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^{14}\text{N}$  – аномально низки. В дейтроне (ядре дейтерия) удельная энергия связи наименьшая: 1,112 МэВ.

Наряду с такими «рыхлыми» существуют магические ядра, которые содержат так называемые магические чис-

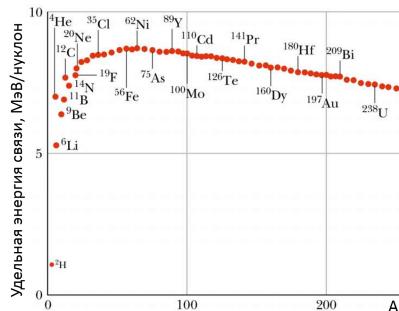


Рис. 9: Зависимость удельной энергии связи от массового числа нуклида

ла протонов или нейtronов.

$Z$	2	8	20	28	50	82	
$N$	2	8	20	28	50	82	126

Такие плотноупакованные ядра отличаются повышенной удельной энергии связи. Известны и дважды магические ядра, например,  $^4\text{He}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ .

Приведенная на рис. 9 зависимость позволяет сделать предположение, что лёгкие ядра потенциально неустойчивы по отношению к реакциям синтеза, а тяжёлые – по отношению к реакциям деления (рис. 10).

Однако для "поджигания" реакции синтеза необходимо нагреть вещество до сверхвысоких температур, чтобы кинетическая энергия движения оказалась достаточной для преодоления кулоновского отталкивания. Поэтому ядерные реакции синтеза получили названия термоядерных реакций. Так, самая низкотемпературная дейтерий-тритиевая реакция начинается при температуре "всего лишь" 100 млн К (рис. 11).

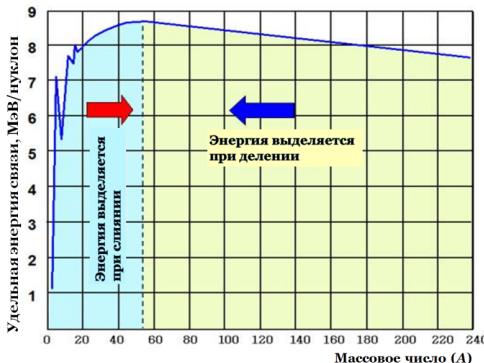


Рис. 10: Высвобождение ядерной энергии

Составим уравнение реакции и подсчитаем дефект массы:



В этой реакции "потеря" массы составляет 0,018884 или 17,6 МэВ. Недостатком является то, что львиную долю энергии (14,1 МэВ) уносит нейтрон. Кроме того, потоки нейтронов принадлежат к сильно проникающему излучению, и создают в установках наведенную радиацию. Избавиться от нейтронов, а также от связанных с ними проблем, позволяет другая термоядерная реакция - междудейтериевое деление гелием-3:



В этой реакции "потеря" массы составляет 0,020253 или 18,4 МэВ. В продуктах реакции нет ничего радиоак-

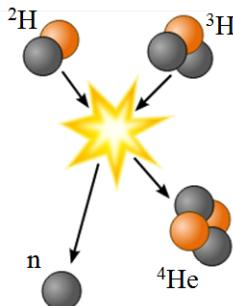
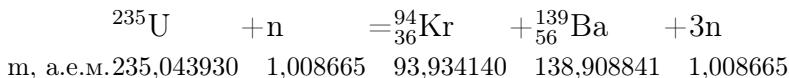


Рис. 11: Дейтерий-тритиевая термоядерная реакция

тивного, но для инициирования этой реакции требуется температура в 10 раз больше.

Попробуем оценить энергию деления  $^{235}\text{U}$ :



Дефект массы равен 0,183619 а. е. м. или 171 МэВ, с учетом тепловыделения  $\beta$ -активных осколочных радионуклидов – около 200 МэВ.

Теперь мы можем сравнить удельное энерговыделение (Дж/г) в химических и ядерных реакциях:

Источник энергии	Реакция $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	Деление $^{235}\text{U}$	Синтез ядер
Q	$15,9 \cdot 10^3$	$82 \cdot 10^9$	$350 \cdot 10^9$

Энергия, выделяющаяся при ядерных превращениях, в миллионы раз превышает тепловые эффекты химических реакций. Поэтому становится понятным, почему мы пренебрегаем дефектом массы в экзотермических химических реакциях и считаем, что масса продуктов реакции равна массе реагентов (закон сохранения массы).

### Примеры задач с решениями.

#### Задача 1

Масса атома  $^{69}_{31}\text{Ga}$  равна 68,925574. Определите дефект массы  $m$ , энергию связи (МэВ) и удельную энергию связи (МэВ/нуклон).

#### Решение.

|| Сумма масс протонов с электронами и нейтронов для данного изотопа равна:

$$31 \cdot 1,007825 + 38 \cdot 1,008665 = 69,571845$$

$$\rightarrow \Delta m = 68,925574 - 69,571845 = -0,646271.$$

Энергию связи ядра определим, умножив дефект массы ядра (с обратным знаком) на энергетический эквивалент а.е.м.:

$$\Delta W \cong 0,646271 \cdot 931,49 \cong 602,0(\text{МэВ}).$$

Удельная энергия связи равна:

$$\varepsilon = \frac{\Delta W}{A} = \frac{602,0}{69} = 8,72(\text{МэВ/нуклон}).$$

**Ответ:** -0,646271; 602,0 МэВ; 8,72 МэВ/нуклон. ||

#### Задачи для самостоятельного решения.

- 1) Масса атома железа-56 равна 55,934936. Рассчитайте удельную энергию связи.
- 2) Рассчитайте удельную энергию связи в магических ядрах, а также удельную энергию связи в их ближайших (стабильных) соседях.

---

№	1	3	5	7	9
Нуклиды с дважды магическими ядрами	${}_2^4\text{He}$	${}_8^{16}\text{O}$	${}_{20}^{40}\text{Ca}$	${}_{20}^{48}\text{Ca}$	${}_{82}^{208}\text{Pb}$
$m_{\text{атома}}$	4,002603	15,994915	39,962591	47,952523	207,976652
№	2	4	6	9	10
Соседние нуклиды	${}_2^3\text{He}$	${}_8^{17}\text{O}$	${}_{18}^{40}\text{Ar}$	${}_{22}^{48}\text{Ti}$	${}_{83}^{209}\text{Bi}$
$m_{\text{атома}}$	3,016029	16,999132	39,962383	47,947942	208,980399

### Решение.

		Z	A	m	$\Delta$	$\varepsilon$
1	${}_2^4\text{He}$	2	4	4,002603	0,0304	7,074
2	${}_2^3\text{He}$	2	3	3,016029	0,0083	2,5728
3	${}_8^{16}\text{O}$	8	16	15,994915	0,137	7,9762
4	${}_8^{17}\text{O}$	8	17	16,999132	0,1415	7,7507
5	${}_{20}^{40}\text{Ca}$	20	40	39,962591	0,3672	8,5513
6	${}_{18}^{40}\text{Ar}$	18	40	39,962383	0,3691	8,5953
7	${}_{20}^{48}\text{Ca}$	20	48	47,952523	0,4466	8,6667
8	${}_{22}^{48}\text{Ti}$	22	48	47,947942	0,4495	8,723
9	${}_{82}^{208}\text{Pb}$	82	208	207,976652	1,7568	7,8675
10	${}_{83}^{209}\text{Bi}$	83	209	208,980399	1,7609	7,848
Fe	${}_{26}^{56}\text{Fe}$	26	56	55,934936	0,5285	8,7903

3) Первое испытание ядерного оружия произошло 16 июля 1945 г. в пустыне Аламогордо (США) в рамках Манхэттенского проекта. Тестировалась плутониевая бомба (около 6,2 кг  ${}^{239}\text{Pu}$ ) имплозивного типа («Gadget»). Её мощность в тротиловом эквиваленте равнялась 21 кт ТНТ. Рассчитайте «пропавшую» массу вещества, приняв, что при взрыве 1 г ТНТ выделяется энергия 4200 Дж. Какая часть от общего количества плутония поделилась

(при делении одного ядра  $^{239}\text{Pu}$  выделяется около 200 МэВ энергии)?

---

## 0.3 Радиоактивность

Радиоактивность была открыта А. А. Беккерелем при изучении фосфоресценции. Оказалось, что соль урана  $K_2UO_2(SO_4)_2$  – сульфат уранила дикалия – самопроизвольно (без энергетической подпитки) испускает проникающее излучение, способное засвечивать фотопластинки, даже обернутые светонепроницаемой черной бумагой (рис. 12).

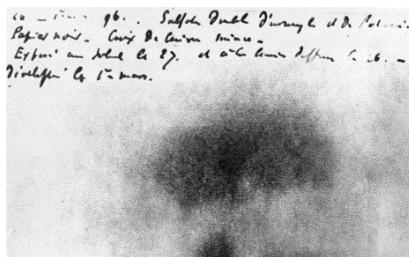


Рис. 12: Авторадиография  $K_2UO_2(SO_4)_2$

А. А. Беккерель обнаружил, что излучение возникает в любом веществе, содержащем уран, пропорционально количеству урана, и его интенсивность не зависит от химического состава, т. е. излучение присущее не соединениям, а урану. Друзья А. А. Беккереля Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри также заинтересовались этим явлением и предприняли энергичные поиски веществ с аналогичными свойствами. Оказалось, что загадочное излучение испускает торий в любой своей химической форме, а также открытые М. Кюри полоний и радий.

М. Кюри ввела термин «радиоактивность» для обозначения спонтанного испускания проникающих ионизирующих лучей некоторыми атомами. Первая засвеченная лучами урана фотопластинка была проявлена 24.02.1896,

и этот день считается датой открытия (не изобретения!) естественной радиоактивности.

Оказалось, что ядра некоторых атомов неустойчивы и распадаются с образованием других ядер.

Процесс **самопроизвольного** превращения одних ядер в другие называется **радиоактивным распадом**.

Э. Резерфорд, П. и М. Кюри и др. установили, что при радиоактивном распаде испускаются ядра гелия ( $\alpha$ -частицы), электроны ( $\beta^-$ -частицы) и жёсткое электромагнитное излучение ( $\gamma$ -лучи). Поэтому различают следующие виды радиоактивного распада: 1)  $\alpha$ -распад; 2)  $\beta$ -распад; 3) изомерный переход; 4) спонтанное деление атомного ядра.

Время, за которое количество атомов убывает вдвое, называется **периодом полураспада**  $T_{1/2}$  (рис. 13). На тип радиоактивного распада и его скорость не влияют ни температура, ни давление, ни химическое состояние радиоактивного атома.

На рис. 14 изображена *протонно-нейтронная диаграмма*. На осях координат отложены числа  $Z$  и  $N$ . Известные 268 стабильных нуклидов образуют на диаграмме довольно узкую *линию стабильности*.

Для массовых чисел  $A < 40$  числа протонов и нейtronов в стабильных ядрах приблизительно равны, т. е. начало линии стабильности совпадает с диагональю. При больших  $A$  из-за электростатического отталкивания протонов в стабильном ядре должно содержаться больше нейтронов, играющих роль «клея», поэтому для тяжелых ядер линия стабильности отклоняется от диагонали к оси  $N$ .

Ядра с избыточным числом протонов или нейтронов радиоактивны. От избытка протонов ядро освобождает-

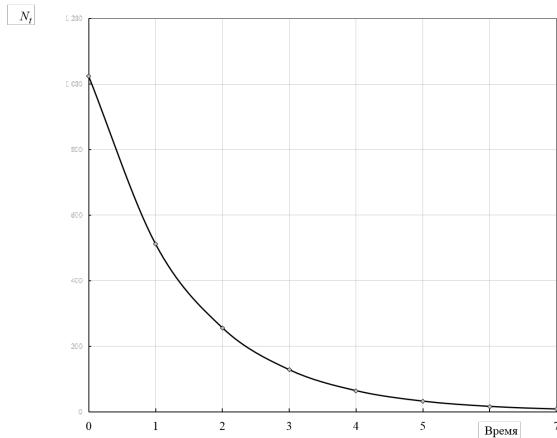


Рис. 13: Зависимость количества ядер радионуклида от времени (время в  $T_{1/2}$ )

Нуклид	${}_4^2\text{He}$	${}_6^{12}\text{C}$	${}_16^{32}\text{S}$	${}_33^{75}\text{As}$	${}_53^{127}\text{I}$	${}_79^{197}\text{Au}$	${}_83^{209}\text{Bi}$
N/Z	1	1	1	1,27	1,40	1,49	1,52

ся путём испускания позитронов ( $\beta^+$ -распад) или захвата атомных электронов, а от избытка нейтронов - путём испускания электронов ( $\beta^-$ -распад). Тяжёлые ядра часто распадаются путём  $\alpha$ -распада.

**$\alpha$ -распад** - это самопроизвольный процесс испускания ядрами  $\alpha$ -частиц (ядер  ${}_2^4\text{He}$ , рис. 15), в результате которого массовое число **материнского** (т.е. распадающегося) радионуклида  $A$  уменьшается на четыре, а заряд  $Z$  – на две единицы.  $\alpha$ -радиоактивные изотопы имеют практически все тяжелые элементы, начиная с неодима ( ${}_60^{144}\text{Nd}$ ). Известно более двухсот  $\alpha$ -активных нуклидов, большинство из них получено искусственно.

**$\beta$ -распад** - самопроизвольный процесс, в котором не-

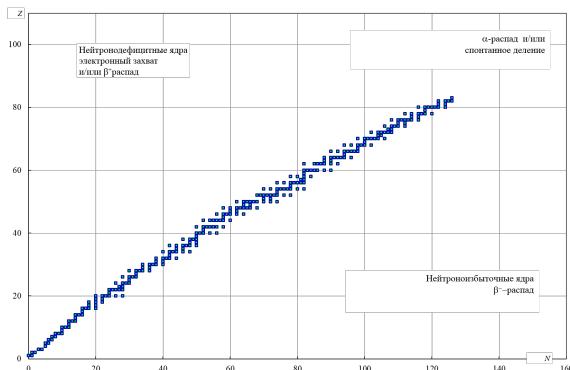
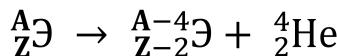


Рис. 14: Протонно-нейтронная диаграмма



стабильное ядро  ${}^A_ZX$  превращается в ядро-изобар  ${}^A_{Z+1}X$  или  ${}^A_{Z-1}X$ . Различают три вида  $\beta$ -распада: 1) электронный, или  $\beta^-$  - распад; 2) позитронный, или  $\beta^+$ -распад; 3) электронный захват.

В процессе  $\beta^-$ -распада ядро самопроизвольно испускает электрон  ${}^0_{-1}e$  (рис. 16),

а в процессе  $\beta^+$ -распада – позитрон  ${}^0_{+1}e$  (рис. 17). «Готовых» электронов и позитронов в ядре, конечно, нет: они возникают лишь в самый момент  $\beta$ -распада. Эти электроны и позитроны называют  **$\beta$ -частицами**.

Третьим видом  $\beta$ -распада является захват ядром собственного орбитального электрона с испусканием нейтрино – электронный захват (ЭЗ, рис. 18). Обычно электрон поглощается из  $K$ -слоя атома (1-я электронная оболочка), так как этот слой расположен ближе всего к ядру, поэтому такой распад называется  $K$ -захватом.

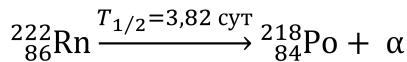


Рис. 15:  $\alpha$  - распад

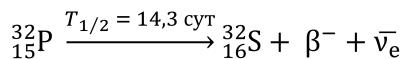


Рис. 16:  $\beta^-$  - распад

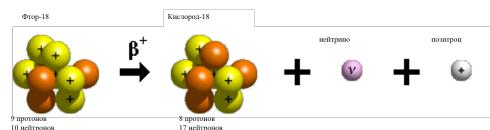
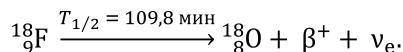


Рис. 17:  $\beta^+$  - распад

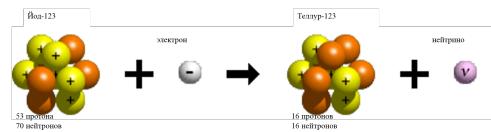
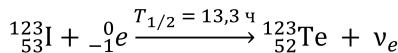


Рис. 18: Электронный захват

Таким образом, в процессах  $\beta$ -распада изменение атомного номера  $\Delta Z = \pm 1$ : знак «плюс» соответствует  $\beta^-$ -распаду, а знак «минус»  $\beta^+$ -распаду и электронному захвату.

$\beta$ -активных ядер гораздо больше, чем  $\alpha$ -активных, – несколько тысяч. У всех без исключения химических элементов имеются изотопы, обладающие  $\beta^\pm$ -активностью.

Дочерние ядра, образовавшиеся при радиоактивном распаде, являются «горячими» атомами, т. е. находятся в возбуждённом состоянии. Среднее время жизни возбуждённых состояний ядер чаще всего очень невелико: порядка  $10^{-11} - 10^{-7}$  с. Однако в некоторых случаях возбуждённые состояния ядра сравнительно устойчивы и имеют макроскопические времена жизни: часы, годы и даже тысячелетия. Такие состояния называют **метастабильными**, или **изомерными**, а сам **ядерный изомер** обозначается буквой «*m*» после массового числа, например,  $^{113m}\text{In}$  ( $T_{1/2} = 99,5$  мин),  $^{131m}\text{Xe}$  ( $T_{1/2} = 11,9$  сут). Переходы ядер из возбуждённого состояния в основное с испусканием  $\gamma$ -квантов называют **изомерными переходами** (ИП, рис. 19). При изомерном переходе материнское и дочернее ядра имеют одинаковые атомный номер и мас-

---

совое число.

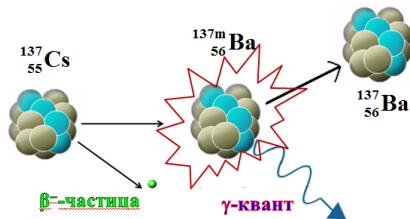


Рис. 19: Образование и радиоактивный распад ядерного изомера  $^{137\text{m}}\text{Ba}$

Впервые явление ядерной изомерии наблюдал О. Ган (Германия) в 1921 г., когда обнаружил новое радиоактивное вещество уран-Z ( $^{234\text{m}}\text{Pa}$ , как известно теперь), которое ни по химическим свойствам, ни по массовому числу не отличалось от известного уже урана-X2 ( $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ), но имело другой период полураспада. В диагностических процедурах ядерной медицины широко применяется ядерный изомер  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (рис. 20).

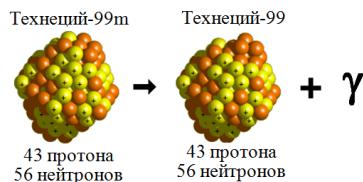
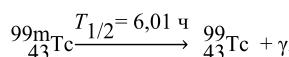
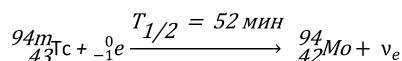


Рис. 20: Изомерный переход

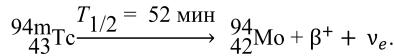
Из-за сравнительно большого времени жизни ядерный изомер фактически проявляет свойства нового ядра: с другим значением энергии, периода полураспада, со своей схемой распада, но с теми же самыми числами  $A$  и  $Z$ . Достаточно долгоживущий изомер может быть химическим путем отделён от материнского радионуклида и далее использоваться независимо.

Ядерная изомерия - не столь редкое явление. Известно более сотни долгоживущих изомерных ядер. Некоторые из них существуют в природе. Например,  $^{180m}\text{Ta}$  встречается в естественном tantalе в соотношении 1:8300, его радиоактивность экспериментально не обнаружена, период полураспада, вероятно, не менее  $1,2 \cdot 10^{15}$  лет (любопытно отметить, что период полураспада  $^{180}\text{Ta}$  всего лишь 8,15 ч). В радиоактивном семействе урана-238 имеется долгоживущий изомер  $^{210m}\text{Bi}$  ( $T_{1/2} = 3,04 \cdot 10^6$  лет). Другой интересный изомер -  $^{178m^2}\text{Hf}$  с  $T_{1/2} = 31$  год (индекс 2 означает, что существует другой изомер  $^{178m^1}\text{Hf}$ , с более низким уровнем энергии), который имеет наибольшую энергию возбуждения среди изомеров с периодом полураспада больше года. 1 г чистого  $^{178m^2}\text{Hf}$  содержит примерно 1,32 ГДж энергии, что соответствует 300 кг тротила (2446 кэВ на ядро).

Отметим, что ядерные изомеры могут распадаться не только путём изомерного перехода, но и испытывать другие виды радиоактивных превращений, например, электронный захват



или  $\beta^+$ -распад



## Основной закон радиоактивного распада

Радиоактивный распад - явление статистическое. Нельзя сказать, какие именно ядра радионуклида распадутся за рассматриваемое время. Как образно сказано в книге Д. В. Сивухина «Атомная и ядерная физика», «... радиоактивные ядра могут только умирать, но они никогда не стареют». Однако можно вполне достоверно предсказать, сколько ядер распадётся за определенное время, и это предсказание будет тем точнее, чем больше количество вещества. Согласно наблюдениям скорость распада радионуклида зависит только от количества радиоактивных ядер  $N$  и прямо пропорциональна ему:

$$-\frac{dN}{dt} = A = \lambda N,$$

где  $t$  – время,  $\lambda$  – коэффициент пропорциональности, называемый постоянной распада радионуклида. На величину **постоянной распада** не оказывают влияния изменения температуры, давления, агрегатного состояния вещества и химической формы радионуклида. Это равенство носит название **основного закона радиоактивного распада**. Скорость распада  $-\frac{dN}{dt}$ , т.е. количество ядер, распадающихся в единицу времени, называется **активностью** ( $A$ ).

В справочниках Вам не удастся найти значение постоянной распада, но там Вы сможете узнать период полу-

распада любого радионуклида. Постоянная распада связана с периодом полураспада соотношением

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,693}{T_{1/2}}$$

Единица измерения активности в международной системе единиц СИ – **беккерель (Бк)**:

$$1 \text{ Бк} = 1 \text{ с}^{-1}$$

Поскольку беккерель – очень маленькая единица активности, часто применяются кратные приставки:

$$1 \text{ кБк} = 10^3 \text{ Бк} \text{ килобеккерель}$$

$$1 \text{ МБк} = 10^6 \text{ Бк} \text{ мегабеккерель}$$

$$1 \text{ ГБк} = 10^9 \text{ Бк} \text{ гигабеккерель}$$

$$1 \text{ ТБк} = 10^{12} \text{ Бк} \text{ терабеккерель}$$

Широко используется и внесистемная единица активности – **кюри (Ки)**. Первоначально считалось, что 1 Ки – это активность 1 г радия-226. Однако с развитием науки период полураспада радия постоянно уточнялся, методы его очистки совершенствовались, и выбранная единица активности уже не вполне точно соответствовала своему определению. Поэтому в настоящее время принято:

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк} \text{ (точно)}$$

1 Ки довольно большая активность, поэтому применяют дольные приставки:

$$1 \text{ мКи} = 10^{-3} \text{ Ки} \text{ милликиюри}$$

$$1 \text{ мКи} = 10^{-6} \text{ Ки} \text{ микрокюри}$$

---

## Примеры задач с решениями

### Задача 1

Период полураспада радия – 226 1600 лет. Найдите активность 1 г радия-226.

#### Решение.

|| 1) Количество вещества  $\nu = m/M = 1/226 = 4,42 \cdot 10^{-3}$  моль

2) Количество радиоакт. атомов  $N = \nu N_A = 4,42 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,66 \cdot 10^{21}$

3) Пост. распада  $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,693}{T_{1/2}} = 1,37 \cdot 10^{-11} \text{с}^{-1}$

Активность  $A = \lambda N = 1,37 \cdot 10^{-11} \cdot 2,66 \cdot 10^{21} \approx 3,66 \cdot 10^{10}$  (Бк). Полученное значение вполне соответствует историческому определению 1 Ки.

В любой момент в соответствии с основным законом радиоактивного распада можно рассчитать

$$N_t = N_0 \exp^{-\lambda t} = N_0 \exp^{-\frac{0,693 \cdot t}{T_{1/2}}} = N_0 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}$$

$$A_t = A_0 \exp^{-\lambda t} = A_0 \exp^{-\frac{0,693 \cdot t}{T_{1/2}}} = A_0 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}$$

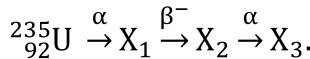
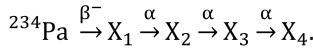
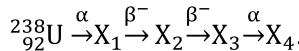
$$m_t = m_0 \exp^{-\lambda t} = m_0 \exp^{-\frac{0,693 \cdot t}{T_{1/2}}} = m_0 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}}$$

где  $N_0$  и  $N_t$  – числа ядер,  $A_0$  и  $A_t$  – активности,  $m_0$  и  $m_t$  – массы радионуклида в начальный момент времени и в момент времени  $t$  соответственно.

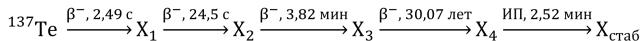
**Ответ:**  $3,66 \cdot 10^{10}$  Бк. ||

### Задачи для самостоятельного решения.

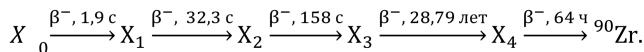
- 1) Что такое радиоактивность? Какие природные радиоактивные изотопы Вам известны? Почему они существуют в природе и до сих пор не распались?
- 2) Назовите виды радиоактивного распада. Как изменяется нуклонный состав ядра при каждом из них? Что такое  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучение? Из каких частиц состоят потоки этих излучений?
- 3) Сформулируйте закон радиоактивного распада. Что такое постоянная радиоактивного распада? Как по известному периоду полураспада рассчитать постоянную распада?
- 4) Что такое ядерные изомеры? Какой вид радиоактивного распада они могут претерпевать?
- 5) Что такое активность? В каких единицах она измеряется?
- 6) Является ли беккерель основной единицей в Международной системе единиц СИ? Если нет, как она связана с основными единицами?
- 7) Что такое период полураспада  $T_{1/2}$ ? Верна ли запись  $A_t = A_0 \cdot 2^{-t/T_{1/2}}$ ?
- 8) В препарате распадается 1200 ядер в 1 мин. Какова активность препарата, выраженная в Бк, мКи?
- 9)  $^{87}\text{Rb}$  является так называемым примордиальным (изначальным) радионуклидом. Его содержание в природной смеси изотопов рубидия – 27,835 ат. %, а период полураспада – 47,5 млрд лет. Определите активность препарата, содержащего 1 г природного рубидия.
- 10) Укажите, какие радионуклиды образуются в цепочке радиоактивных превращений:



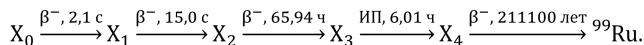
11) При делении ядра  $^{235}\text{U}$  образуется в частности радионуклид  $^{137}\text{Te}$ . Впишите недостающие радионуклиды в цепочку радиоактивных распадов:



12) Один из осколков деления ядра  $^{235}\text{U}$  после цепочки радиоактивных распадов превращается в стабильный  $^{90}\text{Zr}$ . Впишите недостающие радионуклиды в цепочку радиоактивных распадов:



13) Один из осколков деления ядра  $^{235}\text{U}$  после цепочки радиоактивных распадов превращается в стабильный рутений-99. Впишите недостающие радионуклиды в цепочку радиоактивных распадов:



14) Какое число  $\alpha$ - и  $\beta^-$ -распадов происходит в радиоактивных семействах на пути превращения  $^{238}\text{U}$  в  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{235}\text{U}$  в  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  в  $^{208}\text{Pb}$ , и  $^{237}\text{Np}$  в  $^{209}\text{Bi}$ .

15) Природный долгоживущий радионуклид  $^{40}\text{K}$  распадается путём  $\beta$ -распада ( $T_{1/2} = 1,277$  млрд лет):  $\beta^+$ ,  $\beta^-$  и электронным захватом. Укажите, какие стабильные нуклиды при этом получаются.

16) Какой вид  $\beta$ -распада (+ или -) можно ожидать для указанных радионуклидов:  $^{14}\text{C}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{124}\text{I}$ ,  $^{45}\text{Ti}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{76}\text{Br}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . Напишите уравнения их радиоактивного распада.

17) Активность препарата  $^{32}\text{P}$  ( $T_{1/2} = 14,3$  сут) массой 10 мг равна 2,265 мКи. Сколько радиоактивных атомов содержится в препарате? Какую долю от массы препарата они составляют?

18) Активность препарата равна 2,5 мКи. Определите количество распадов в 1 с, происходящих в препарате.

19) За 30 мин количество радиоактивных атомов уменьшилось на 87,5 %. Определите  $T_{1/2}$  радионуклида.

20) Активность фосфора  $^{32}\text{P}$  ( $T_{1/2} = 14,3$  сут) на определённый день равна  $A_0 = 185$  кБк. Требуется определить активность препарата через неделю.

21) Активность натрия  $^{24}\text{Na}$  ( $T_{1/2} = 15,0$  ч) равна 400 кБк. Какова будет его активность через 1, 2 и 10 ч?

22) Препарат натрия  $^{24}\text{Na}$  ( $T_{1/2} = 15,0$  ч) имеет массу 20,1 мг. Определите его активность.

23) Определите активность образца 1,1 г тритиевой воды –  $\text{T}_2\text{O}$  ( $T_{1/2} = 12,3$  года). За сколько лет активность уменьшится в 1000 раз?

24) В таблице приведены скорости счёта радиоактивного препарата в разное время. Постройте график зависимости счёта от времени и найдите период полураспада радионуклида.

---

Время, ч	Счёт, имп/мин
4	8021
9	5991
15	4213
20	3153
26	2250
30	1789
38	1130

25) Больному ввели меченные эритроциты в количестве 5 мл. Скорость счёта 0,01 мл исходного раствора была равна 80 имп/мин. Скорость счёта 1 мл эритроцитов в крови, полученной через 10 мин после инъекции радионуклида, равна 20 имп/мин. Определите объём циркулирующих эритроцитов.

26) В настоящее время в природной смеси изотопов урана содержится 99,275 %  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 4,468$  млрд лет) и 0,720 %  $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 703,8$  млн лет). Каким было процентное содержание  $^{235}\text{U}$  в природной смеси изотопов урана 4,5 млрд лет назад?

27)  $^{210}\text{Po}$  образуется вследствие цепочки радиоактивных распадов в одном из радиоактивных семейств  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  или  $^{235}\text{U}$ . В каком именно?

28)  $^{210}\text{Po}$ , излучающий  $\alpha$ -частицы, используется в смеси с бериллием в нейтронных источниках. Через какое время интенсивность таких источников уменьшится в 32 раза? Период полураспада  $^{210}\text{Po}$  138 сут.

29) В природной смеси изотопов содержится 0,0117 ат. % радионуклида  $^{40}\text{K}$  ( $T_{1/2} = 1,277$  млрд лет). Считая, что в Вашем организме содержится 250 г калия, определите собственную активность (Бк/г) по калию-40.

30) Сообщалось, что в 2010 г. на нужды ядерной ме-

дицины в мире было наработано 600 кКи радионуклида Mo-99 (материнского радионуклида в изотопном генераторе  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ). Рассчитайте массу этого изотопа, если  $T_{1/2} = 66$  ч.

---

## 0.4 Природная радиоактивность. Искусственные радионуклиды. Ядерные реакции

Существуют 268 стабильных нуклидов, которые соответствуют 81 элементу. Последним тяжёлым стабильным элементом является висмут  $^{209}_{83}\text{Bi}$ . Нестабильных ядер гораздо больше.

Ядра, способные самопроизвольно превращаться в другие ядра, называют **радиоактивными** или **радионуклидами**. Некоторые радионуклиды существуют в природе, например, радиоактивные семейства  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  (схемы распада членов семейств приведены в конце лекции). Радиоактивное семейство  $4n + 1$  нептуния-237 ( $T_{1/2} = 2,14$  млн лет) вымерло по причине короткого периода полураспада родоначальника. Напоминанием об этом семействе остался последний стабильный член –  $^{209}\text{Bi}$ .

На Земле существуют не связанные с семействами отдельные долгоживущие, так называемые примордиальные (изначальные) радионуклиды, например,  $^{40}\text{K}$  (табл. 2).

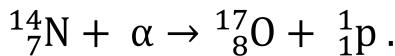
Гораздо более многочисленную группу составляют искусственные радионуклиды, получаемые в ядерных реакциях. **Ядерные реакции** – это процессы, идущие при столкновении ядер или элементарных частиц с другими ядрами, в результате которых изменяется нуклонный состав исходного ядра, а также появляются новые частицы. Такое определение разграничивает ядерные реакции и процессы самопроизвольного превращения ядер при радиоактивном распаде, хотя в обоих случаях речь идет об образовании новых ядер.

Первую ядерную реакцию (и мечту средневековых ал-

Таблица 2: Примордиальные радионуклиды

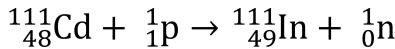
РН	$T_{1/2}$ , лет	Распад	%	Сод. в земн. коре, Бк/кг
$^{40}\text{K}$	$1,277 \cdot 10^9$	$\beta^-$ , $\beta^+$ , ЭЗ,	0,0117	630
$^{50}\text{V}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	$\beta^-$ , $\beta^+$ , ЭЗ,	0,0012	$2 \cdot 10^{-5}$
$^{87}\text{Rb}$	$4,75 \cdot 10^{10}$	$\beta^-$	27,835	70
$^{113}\text{Cd}$	$9,3 \cdot 10^{15}$	$\beta^-$	12,22	$<2 \cdot 10^{-6}$
$^{115}\text{In}$	$4,41 \cdot 10^{14}$	$\beta^-$	95,75	$2 \cdot 10^{-5}$
$^{144}\text{Nd}$	$2,29 \cdot 10^{15}$	$\alpha$	23,8	$3 \cdot 10^{-4}$
$^{147}\text{Sm}$	$1,06 \cdot 10^{11}$	$\alpha$	15,0	0,7
$^{148}\text{Sm}$	$7,10 \cdot 10^{15}$	$\alpha$	15,0	—
$^{149}\text{Sm}$	$>2 \cdot 10^{15}$	$\alpha$	13,82	—
$^{187}\text{Re}$	$4,35 \cdot 10^{10}$	$\beta^-$	62,60	$1 \cdot 10^{-3}$

химиков о трансмутации элементов) осуществил Э. Резерфорд в 1919 г.:



Ядерные реакции осуществляют под действием *налетающих*, или *бомбардирующих* частиц (нейтронов  $n$ , протонов  $p$ , дейtronов  $d$ , тритонов  $t$ , ядер атомов различных элементов или  $\gamma$ -квантов), которыми облучают более тяжёлые ядра. Более тяжёлая из двух реагирующих частиц, называемая **ядром-мишенью**, как правило, покойится.

Наиболее наглядная форма записи ядерных реакций заимствована из химии. Слева пишется сумма исходных частиц, затем ставится стрелка, а за ней сумма конечных продуктов реакции. Например, следующая запись означает ядерную реакцию, идущую при бомбардировке



изотопа кадмия  $^{111}_{48}\text{Cd}$  протонами, в результате которой возникают нейtron и изотоп индия  $^{111}_{49}\text{In}$ . Из этой записи видно, что суммы зарядов слева и справа ( $48 + 1 = 49$ ) и суммы массовых чисел ( $111 + 1 = 111 + 1$ ) равны между собой, т. е. выполняется закон сохранения заряда и общего числа нуклонов. Так как символ химического элемента однозначно указывает на его атомный номер (заряд ядра), то при записи ядерной реакции значения заряда частиц обычно не указывают.

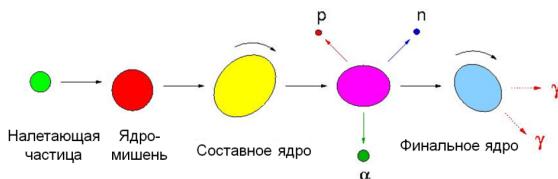


Рис. 21: Схема ядерной реакции

Чаще ядерные реакции записывают в более короткой символической форме:

$$\mathbf{A}(a,b)\mathbf{B},$$

где **A** – исходное ядро-мишень, **a** – бомбардирующая частица, **b** – новая вылетающая частица, **B** – результирующее ядро (в скобках после запятой записывают более лёгкие продукты реакции, вне – более тяжёлые). Поэтому часто ядерные реакции классифицируют по виду налетающей и вылетающей частиц, например ( $p, n$ ); ( $n, \gamma$ );

(p,  $\alpha$ ), (d,  $\alpha$ ); (p, pn) и др.

Совокупность сталкивающихся частиц называется *входным каналом ядерной реакции*, а частицы, рождающиеся в результате, образуют *выходной канал*. При столкновениях одних и тех же частиц (фиксированный входной канал) в общем случае могут появляться различные продукты реакции. Так, при столкновениях протонов с  ${}^7\text{Li}$  возможны реакции  ${}^7\text{Li}(p, 2\alpha)$ ,  ${}^7\text{Li}(p, n){}^7\text{Be}$ ,  ${}^7\text{Li}(p, d){}^6\text{Li}$  и др. В этом случае говорят о *конкурирующих процессах*, или о множестве выходных каналов (рис. 22).

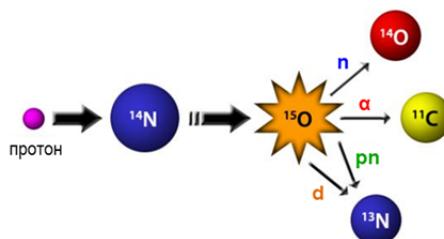
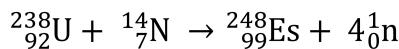


Рис. 22: Конкурирующие ядерные реакции при бомбардировке  ${}^{14}\text{N}$  протонами

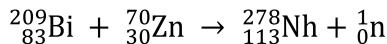
Большинство трансурановых элементов было получено бомбардировкой тяжёлых ядер тяжёлыми ионами, такими как  ${}^{12}\text{C}$  или  ${}^{14}\text{N}$ :



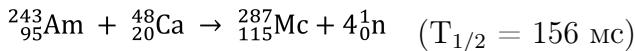
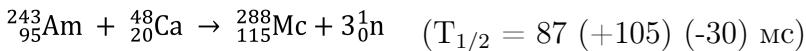
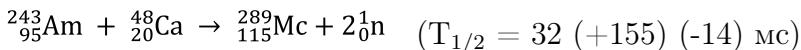
Самые замечательные открытия произошли в последние годы, когда таблица Менделеева обогатилась 9 новыми сверхтяжёлыми элементами. Отрадно видеть, что Россия дала названия четырём из них.

---

Изотоп нихония был получен в 2004 г. в Японии по ядерной реакции



В том же году ученые ОИЯИ (Дубна) и Ливерморской Национальной лаборатории (США) по результатам совместной работы сделали сообщение, что в результате бомбардировки мишени из америция-243 ( $T_{1/2} = 7370$  лет) ионами кальция-48 (дважды магического ядра; метод впервые предложен сотрудниками лаборатории ОИЯИ) были синтезированы изотопы элемента 115 (получившего позднее название московий): три ядра  $^{288}\text{Mc}$  и одно ядро  $^{287}\text{Mc}$ . Все четыре ядра в результате  $\alpha$ -распада превратились в изотопы элемента 113.



Эти синтезы затем были воспроизведены в лабораториях Швеции, Германии, США. В результате распада московия получался нихоний. Воспроизведение синтеза нихония методом холодного слияния, использованного японскими учёными, ни одна лаборатория пока не проводила ввиду её низкой эффективности.

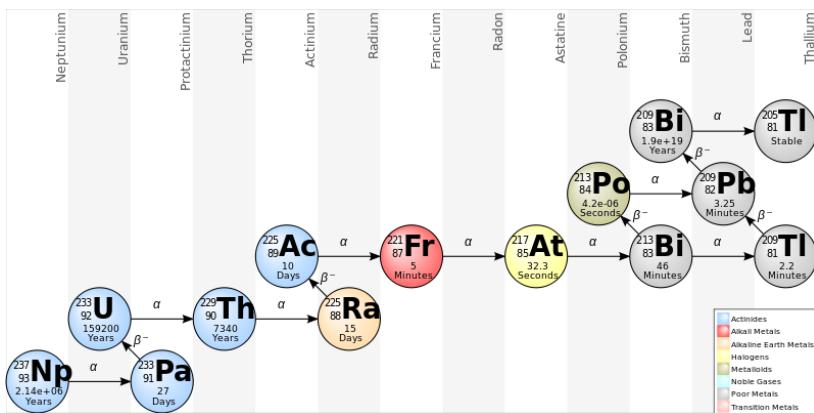
На основе отчетов научных групп, которым удалось синтезировать элементы с номерами 113, 115, 117 и 118, совместная комиссия международных союзов по физике (ИЮПАП) и по химии (ИЮПАК) присудила приоритеты в открытии. Согласно пресс-релизу от 30 декабря 2015 года ИЮПАК признал приоритет в открытии элементов: 113 – за японской группой ученых, 115, 117, 118 – за дубненской.

Таблица 3: Новые элементы в таблице Менделеева

Z	Элемент	Год	A	T <sub>1/2</sub>
110	Дармштадтий(Ds)	2001	271	10 с
111	Рентгений(Rg)	2003-2004	281	26 с
112	Коперниций(Cn)	2009	285	34 с
113	Нихоний(Nh)	2015	286	20 с
114	Флеровий(Fl)	2012	289	2,7 с
115	Московий(Mc)	2015	289	156 мс
116	Ливерморий(Lv)	2012	293	53 мс
117	Теннессин(Ts)	2015	294	78 мс
118	Оганесон(Og)	2017	294	0,89 мс

81 <b>Tl</b> thallium [204.3, 204.4]	82 <b>Pb</b> lead 207.2	83 <b>Bi</b> bismuth 209.0	84 <b>Po</b> polonium 210	85 <b>At</b> astatine 210	86 <b>Rn</b> radon 222
113 <b>Nh</b> nihonium	114 <b>Fl</b> flerovium	115 <b>Mc</b> moscovium	116 <b>Lv</b> livermorium	117 <b>Ts</b> tennessine	118 <b>Og</b> oganesson
66 <b>Dy</b> dysprosium 162.5	67 <b>Ho</b> holmium 164.9	68 <b>Er</b> erbium 167.3	69 <b>Tm</b> thulium 168.9	70 <b>Yb</b> ytterbium 173.0	71 <b>Lu</b> lutetium 175.0
98 <b>Cf</b> californium	99 <b>Es</b> einsteinium	100 <b>Fm</b> fermium	101 <b>Md</b> mendelevium	102 <b>No</b> nobelium	103 <b>Lr</b> lawrencium

Рис. 23: Новые элементы в таблице Менделеева



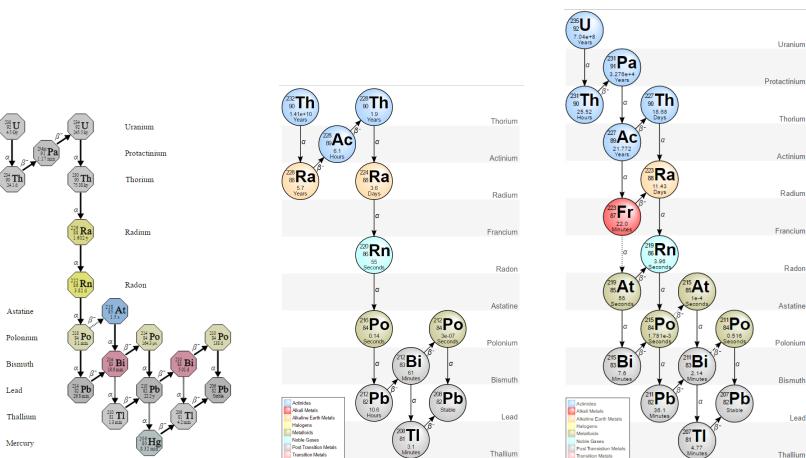


Рис. 24: Радиоактивные семейства  $4n + 2$ ,  $4n$ ,  $4n + 3$  и  $4n + 1$

### Задачи для самостоятельного решения.

#### Задача 1

Напишите уравнение ядерной реакции, указав недостающую частицу:

1	$\dots(n, p)$ $^{35}\text{S}$	$^{24}\text{Mg} (\dots, p)$ $^{23}\text{Na}$	$^{50}\text{Cr} (\alpha, \dots)$ $^{52}\text{Fe}$	$^{203}\text{Tl} (p, 3n) \dots$
2	$\dots(\alpha, 2n)$ $^{211}\text{At}$	$^{85}\text{Rb} (\dots, 4n)$ $^{82}\text{Sr}$	$^{28}\text{Si} (\gamma, \dots)$ $^{27}\text{Al}$	$^{152}\text{Gd} (p, 4n) \dots$
3	$\dots(n, \alpha)$ $^{11}\text{C}$	$^{59}\text{Co} (\dots, 2n)$ $^{61}\text{Cu}$	$^{12}\text{C} (\gamma, \dots)$ $^{11}\text{B}$	$^{66}\text{Zn} (d, n) \dots$
4	$\dots(\gamma, p)$ $^{15}\text{N}$	$^{74}\text{Se} (\dots, n)$ $^{75}\text{Br}$	$^{16}\text{O} (p, \dots)$ $^{13}\text{N}$	$^{75}\text{As} (\alpha, 4n) \dots$
5	$\dots(p, 4n)$ $^{52}\text{Fe}$	$^{62}\text{Cu} (\dots, n)$ $^{66}\text{Ga}$	$^{14}\text{N} (\gamma, \dots)$ $^{13}\text{C}$	$^{20}\text{Ne} (d, \alpha) \dots$
6	$\dots(p, 2n)$ $^{81}\text{Rb}$	$^{14}\text{N} (\dots, n)$ $^{15}\text{O}$	$^{10}\text{B} (\gamma, \dots)$ $^{9}\text{Be}$	$^{63}\text{Cu} (\alpha, n) \dots$
7	$\dots(\gamma, p)$ $^{26}\text{Mg}$	$^{75}\text{As} (\dots, 4n)$ $^{75}\text{Br}$	$^{12}\text{C} (d, \dots)$ $^{13}\text{N}$	$^{127}\text{I} (p, 5n) \dots$
8	$\dots(\alpha, 2n)$ $^{94}\text{Ru}$	$^{26}\text{Se} (\dots, \gamma)$ $^{75}\text{Br}$	$^{19}\text{F} (\gamma, \dots)$ $^{18}\text{O}$	$^{68}\text{Zn} (p, 2n) \dots$
9	$\dots(\gamma, p)$ $^{19}\text{F}$	$^{14}\text{N} (\dots, p)$ $^{14}\text{C}$	$^{56}\text{Fe} (p, \dots)$ $^{57}\text{Co}$	$^{50}\text{Cr} (\alpha, 2n) \dots$
10	$\dots(n, p)$ $^{32}\text{P}$	$^{40}\text{Ar} (\dots, p)$ $^{43}\text{K}$	$^{23}\text{Na} (\dots)$ $^{22}\text{Ne}$	$^{70}\text{Zn} (p, \alpha) \dots$

---

## Ответы:

1	$^{35}\text{Cl}$ (n,p) $^{35}\text{S}$	$^{24}\text{Mg}$ ( $\gamma$ ,p) $^{23}\text{Na}$	$^{50}\text{Cr}$ ( $\alpha$ ,2n) $^{52}\text{Fe}$	$^{203}\text{Tl}$ (p,3n) $^{201}\text{Pb}$
2	$^{209}\text{Bi}$ ( $\alpha$ ,2n) $^{211}\text{At}$	$^{85}\text{Rb}$ (p,4n) $^{82}\text{Sr}$	$^{28}\text{Si}$ ( $\gamma$ ,p) $^{27}\text{Al}$	$^{152}\text{Gd}$ (p,4n) $^{149}\text{Tb}$
3	$^{14}\text{N}$ (p, $\alpha$ ) $^{11}\text{C}$	$^{59}\text{Co}$ ( $\alpha$ ,2n) $^{61}\text{Cu}$	$^{12}\text{C}$ ( $\gamma$ ,p) $^{11}\text{B}$	$^{66}\text{Zn}$ (d,n) $^{67}\text{Ga}$
4	$^{16}\text{O}$ ( $\gamma$ ,p) $^{15}\text{N}$	$^{74}\text{Se}$ (d,n) $^{75}\text{Br}$	$^{16}\text{O}$ (p, $\alpha$ ) $^{13}\text{N}$	$^{75}\text{As}$ ( $\alpha$ ,4n) $^{75}\text{Br}$
5	$^{55}\text{Mn}$ (p,4n) $^{52}\text{Fe}$	$^{63}\text{Cu}(\alpha,\text{n})$ $^{66}\text{Ga}$	$^{14}\text{N}$ ( $\gamma$ ,p) $^{13}\text{C}$	$^{20}\text{Ne}$ (d, $\alpha$ ) $^{18}\text{F}$
6	$^{82}\text{Kr}$ (p,2n) $^{81}\text{Rb}$	$^{14}\text{N}$ (d,n) $^{15}\text{O}$	$^{10}\text{B}$ ( $\gamma$ ,p) $^9\text{Be}$	$^{63}\text{Cu}(\alpha,\text{n})$ $^{66}\text{Ga}$
7	$^{27}\text{Al}$ ( $\gamma$ ,p) $^{26}\text{Mg}$	$^{75}\text{As}(\alpha,4\text{n})$ $^{75}\text{Br}$	$^{12}\text{C}$ (d,n) $^{13}\text{N}$	$^{127}\text{I}(\text{p},5\text{n})$ $^{123}\text{Xe}$
8	$^{92}\text{Mo}$ ( $\alpha$ ,2n) $^{94}\text{Ru}$	$^{74}\text{Se}$ (p, $\gamma$ ) $^{75}\text{Br}$	$^{19}\text{F}$ ( $\gamma$ ,p) $^{18}\text{O}$	$^{68}\text{Zn}$ (p,2n) $^{67}\text{Ga}$
9	$^{20}\text{Ne}$ ( $\gamma$ ,p) $^{19}\text{F}$	$^{14}\text{N}$ (n,p) $^{14}\text{C}$	$^{56}\text{Fe}$ (p, $\gamma$ ) $^{57}\text{Co}$	$^{50}\text{Cr}$ ( $\alpha$ ,2n) $^{52}\text{Fe}$
10	$^{32}\text{S}$ (n,p) $^{32}\text{P}$	$^{40}\text{Ar}$ ( $\alpha$ ,p) $^{43}\text{K}$	$^{23}\text{Na}$ ( $\gamma$ ,p) $^{22}\text{Ne}$	$^{70}\text{Zn}$ (p, $\alpha$ ) $^{67}\text{Cu}$

## 0.5 Электронные представления

Большинство наших знаний об электронном строении атомов получено из спектроскопии – учении о взаимодействии света и материи. Если направить узкий луч солнечного света на призму, а затем на экран, то появится радужная полоса, состоящая из отдельных чистых цветов. Набор этих цветов соответствует видимому излучению и называется **непрерывным спектром** (рис. 25).

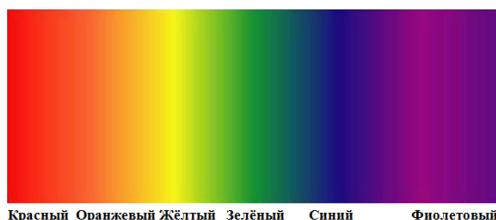


Рис. 25: Непрерывный спектр; видимая область

Атомы любого элемента тоже могут излучать. Получив энергию от нагревания или электрического разряда, они переходят в возбужденное состояние. Когда атомы теряют энергию, она испускается в виде электромагнитного излучения, которое находится в ИК, видимой и УФ области спектра. Если источником света является разрядная трубка, содержащая некоторый элемент в газообразном состоянии, то возникает спектр, состоящий из *линий различного цвета на черном фоне*. Оказалось, что атомы могут испускать излучение только с определенными частотами. Такой свет называют *атомным спектром испускания (эмиссионным спектром)* или линейчатым спектром. Последовательность линий спектра является характеристичной для любого

---

элемента. Гелий, например, впервые был обнаружен по спектру на Солнце.



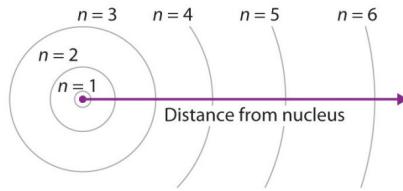
Рис. 26: Атомный спектр испускания гелия

Оказалось, что физические величины, относящиеся к микрообъектам, изменяются не непрерывно, а скачкообразно – эти величины **квантуются**. Электромагнитное излучение испускается в виде отдельных порций (**квантов**) энергии (М.Планк, 1900 г.). Значение одного кванта:  $\Delta E = h\nu$ , где  $\Delta E$  – энергия, Дж;  $\nu$  – частота,  $\text{с}^{-1}$ ;  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с (постоянная Планка). Кванты энергии впоследствии были названы **фотонами**.

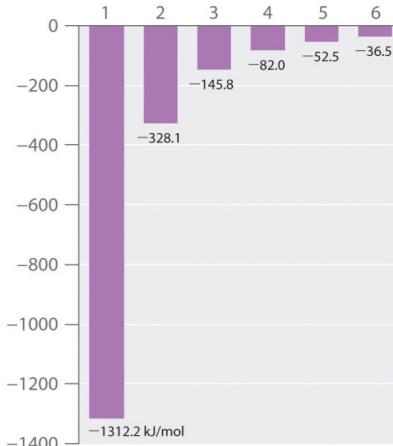
Рассмотрим спектр водорода, который состоит из серии линий, названных по именам открывших их ученых. В 1885 г. швейцарский учитель математики (в школе для девочек) Йоханн Бальмер показал, что частота излучения водорода в видимой части спектра подчиняется простому уравнению:

$$\nu = \text{const} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где  $n$  равно 3, 4, 5 и т. д. Происхождение и особенности атомных спектров – задача, решить которую с помощью модели атома, предложенной Резерфордом, не удалось. Нильс Бор предположил, что эмиссионные спектры атомов вызываются электронами, переходящими между различными энергетическими уровнями (электронными



(a) Hydrogen orbits (Bohr model). Orbit  
are not drawn to scale.



(b) Hydrogen orbit energy (kJ/mol) vs.  $n$

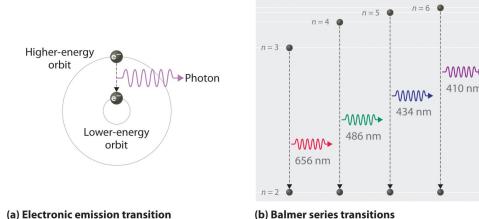


Рис. 27: Энергия орбит Бора в атоме водорода и длина волн в серии Бальмера

---

слоями или оболочками). Бор опирался на квантовую теорию М. Планка (1911 г.), согласно которой энергия электрона, движущегося вокруг ядра, может принимать лишь определенные значения, т. е. энергия квантована и может поглощаться или излучаться только определенными порциями, квантами.

Энергия электрона зависит от радиуса орбиты. Для движения по удаленной орбите требуется больше энергии, чем для движения по орбите, близкой к ядру. Поскольку энергия квантована, то должны быть квантованы и радиусы их орбит. При движении по орбите энергия не излучается. Спектр испускания возникает, если ранее возбужденные электроны сваливаются с орбит с более высокой энергией на орбиты с меньшей энергией, при этом энергия фотона равна разности энергий двух энергетических уровней.

Когда атом возбужден, электроны переходят на более высокие энергетические уровни. Позже они падают обратно на нижние уровни и отдают лишнюю энергию в виде электромагнитного излучения, которое образует эмиссионный спектр.

По мере увеличения энергии уровни становятся все ближе друг к другу, пока не начинают совпадать. После этой точки, которая соответствует энергии электрона, оторвавшегося от атома, атом становится ионом  $\text{H}^+$ . Этот процесс называется ионизацией.

**Энергия ионизации элемента (первый ионизационный потенциал)** – работа, которую необходимо совершить, чтобы превратить 1 моль атомов в газовой фазе в 1 моль однозарядных катионов в газовой фазе.

В 1888 г. шведским ученым Йоханнесом Ридбергом была предложена эмпирическая формула, позволяющая рассчитать длины волн в спектрах излучения водород-

подобных атомов:

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

где  $\lambda$  - длина волны, R - постоянная Ридберга (для водорода 10967758 м<sup>-1</sup>), Z - атомный номер элемента.

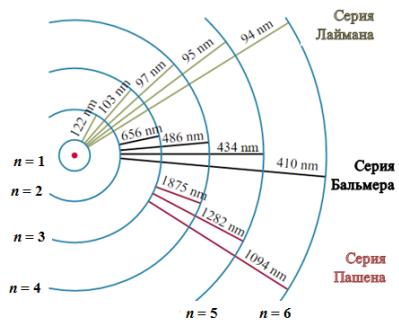


Рис. 28: Схема возникновения эмиссионных спектров

Дальнейшее развитие теория Бора получила в работах Зоммерфельда (1916 г.). Он предположил, что на энергетическом уровне могут находиться орбиты с разной формой, так называемые *s*-, *p*-, *d*-, *f*- и т.д. электроны.

В 1926 г. Э. Шредингер предложил квантово-механическую теорию в форме, наиболее пригодной для химии. Он вывел математическое выражение для описания **движения электрона в атоме в зависимости от его энергии**.

Эти математические выражения называются **волновыми уравнениями**, поскольку в основе их лежит представление о том, что электрон проявляет свойства не

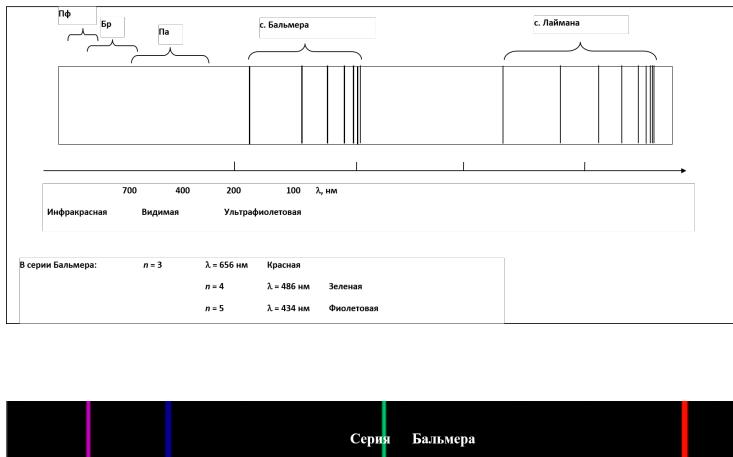


Рис. 29: Серии линий в эмиссионном спектре водорода

только частицы, но и волны. Подобно частице электрон обладает массой ( $1/1823$  а.е.м.) и зарядом  $\approx -1,6022 \cdot 10^{-19}$  Кл; в то же время поток электронов проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции.

Волновые уравнения настолько сложны, что их нельзя точно решить. Но даже приближенные решения удивительно хорошо соответствуют фактам. Волновое уравнение не может точно ответить на вопрос о нахождении электрона в любой определенный момент времени или о скорости его движения. Вместо этого оно дает вероятность нахождения электрона в любой определенной точке.

Область пространства, в которой наиболее вероятно (95%) нахождение электрона, называется **атомной орбиталью**. Вероятность того, что в данный момент времени электрон окажется за пределами этой области рав-

на 5%. Решение волнового уравнения можно получить, если орбитали охарактеризованы **четырьмя квантовыми числами**.

Главное квантовое число – **n** в основном определяет энергию электрона на данной орбитали. Орбита с самой низкой энергией, ближайшая к ядру, характеризуется **n = 1** (ее называют *K*-оболочкой). На этой оболочке находится электрон в атоме водорода в *основном, невозбужденном состоянии*. Следующему уровню энергии соответствует главное квантовое число 2 (L-оболочка или уровень) и т.д.

Второе квантовое число **l (орбитальное или побочное)** характеризует форму орбиталей. Второе квантовое число может принимать целочисленные значения от **0** до **n-1**. Каждому значению **l** сопоставляют букву: **0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), 4 (g)**. Если главное квантовое число  $n=2$ , а второе (побочное) квантовое число  $l = 0$ , то говорят, что это  $2s$  электрон, и он находится на s-подоболочке (s-подуровне). Приведем возможные сочетания этих двух квантовых чисел:

1s  
2s 2p  
3s 3p 3d  
4s 4p 4d 4f

Побочное квантовое число **l** характеризует различное энергетическое состояние электронов на данном уровне (данной оболочке). Форма s-орбитали – сфера, в центре которой находится ядро атома. Для водорода зависимость плотности вероятности нахождения электрона от расстояния от ядра имеет форму кривой с максимумом в точке 0,053 нм, при этом радиус орбитали равен 0,10 нм

---

(т.е. область, где электрон находится с вероятностью 95%, рис. 30).

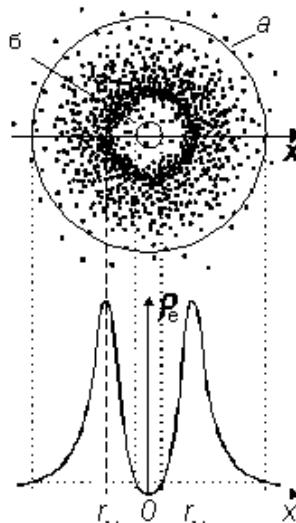


Рис 6.7. Строение 1s - ЭО

Рис. 30: Строение 1-s орбитали атома водорода (в разрезе) и график распределения электронной плотности

Движение электрона (отрицательно заряженного) по замкнутой орбите вызывает появление магнитного поля. Состояние электрона, обусловленное орбитальным магнитным моментом электрона, характеризуется третьим квантовым числом - **магнитным  $m_l$** . Это квантовое число характеризует ориентацию орбитали в пространстве и показывает максимально возможное число орбиталей для каждого значения  $l$ . Магнитное квантовое число может принимать значения  $|m_l| \leq l$ . Поэтому на каждой электронной оболочке  $s$ -орбиталь одна,  $p$ -орбиталей (начиная со второй оболочки) - три,  $d$ -орбиталей - пять,  $f$ -

орбиталей - семь.

$p$ -орбиталь напоминает гантель или объемную восьмерку. Таких орбиталей 3. Ось каждой  $p$ -орбитали перпендикулярна осям двух других  $p$ -орбиталей. Например,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ .

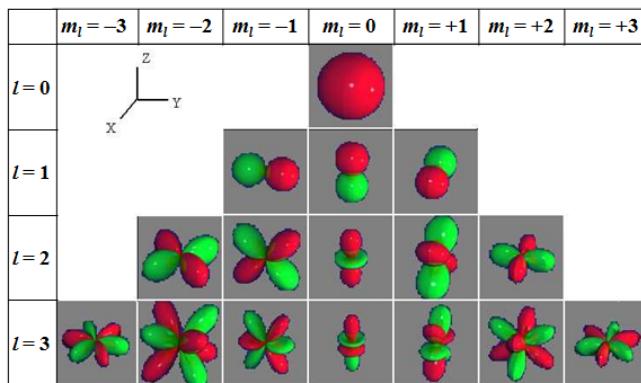


Рис. 31: Формы орбиталей

Четвертое квантовое число называют **спиновым квантовым числом -  $m_s$** . Спин - чисто квантовое свойство электрона, которое не имеет аналогов в макромире. Число  $m_s$  принимает значения  $+1/2$  или  $-1/2$ . Электроны с одинаково направленными спинами стремятся удалиться друг от друга на максимальное возможное расстояние.

Согласно **принципу исключения Паули** (В. Паули, Швейцария, 1925 г.) никакие два электрона в атоме не могут иметь одинаковых наборов квантовых чисел. Это означает, что, если два электрона в атоме имеют одни и те же значения  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , то они должны иметь разные значения  $m_s$ . На каждой орбитали могут находиться 2 электрона с противоположно направленными спинами. **Такие электроны называются спаренными.**

Возможные значения квантовых чисел для электронов на разных оболочках и подоболочках приведены ниже.

$n$	1(K)		2(L)					
$l$	0(s)	0(s)	1(p)					
$m_l$	0	0	-1	0	1			
$m_s$	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2

$n$	3(M)											
$l$	0(s)	1(p)			2(d)							
$m_l$	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2			
$m_s$	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2

Существует ряд правил, определяющих распределение электронов в атоме.

1) Электрон занимает орбиталь с **минимальной энергией**.

2) **Правило Гунда:** пара электронов не занимает орбитали до тех пор, пока не будут заняты все орбитали с равной энергией одиночными электронами. Такое распределение позволяет электронам находиться дальше друг от друга.

3) **Правило Клечковского** (правило  $n + 1$ ): заполнение орбиталей электронами в атоме происходит в порядке возрастания суммы главного и побочного квантовых чисел  $n + 1$ . При одинаковой сумме в первую очередь заполняется орбиталь с меньшим  $n$ . Так, сначала заполняется 4s ( $n + 1 = 4 + 0 = 4$ ), потом 3d орбиталь ( $n + 1 = 3 + 1 = 4$ ), и только потом 4p ( $n + 1 = 4 + 1 = 5$ ).

## Электронные конфигурации первых 10 элементов

Сначала электроны заполняют ближайший к ядру энергетический уровень, затем более удаленные. Электроны, находящиеся на внешнем незавершенном слое называются **валентными**. Число заполняемых уровней в атоме равно номеру периода, в котором находится элемент. На каждом уровне максимально может находиться  $2n^2$  электрона.

	1s	2s	2p	
H				$1s^1$
He				$1s^2$
Li				$1s^2 2s^1$
Be				$1s^2 2s^2$
B				$1s^2 2s^2 2p^1$
C				$1s^2 2s^2 2p^2$
N				$1s^2 2s^2 2p^3$
O				$1s^2 2s^2 2p^4$
F				$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne				$1s^2 2s^2 2p^6$

По мере того, как ближайшие к ядру уровни будут заполняться электронами, последующие электроны будут занимать все более удаленные уровни. Возрастание энергии электронов и последовательность заполнения ими орбиталей можно выразить следующей схемой:

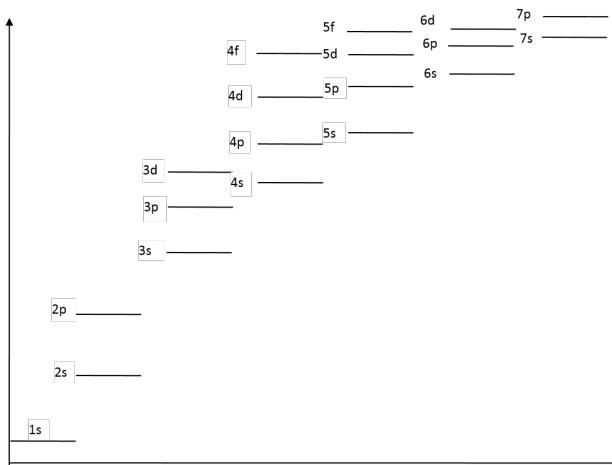


Рис. 32: Энергия электронов на различных уровнях и подуровнях

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f < 7p$$

Следует заметить, что наиболее устойчивой конфигурации соответствуют **наполовину** или **полностью** заполненные подоболочки. Так у хрома вместо ожидаемой электронной конфигурации  $[Ar]3d^44s^2$  в действительности наблюдается конфигурация  $[Ar]3d^54s^1$ , а у меди вместо  $[Ar]3d^94s^2 - [Ar]3d^{10}4s^1$ . Забегая вперед, отметим, что этот факт объясняет не вполне монотонное возрастание потенциалов ионизации элементов в периоде (рис. 33).

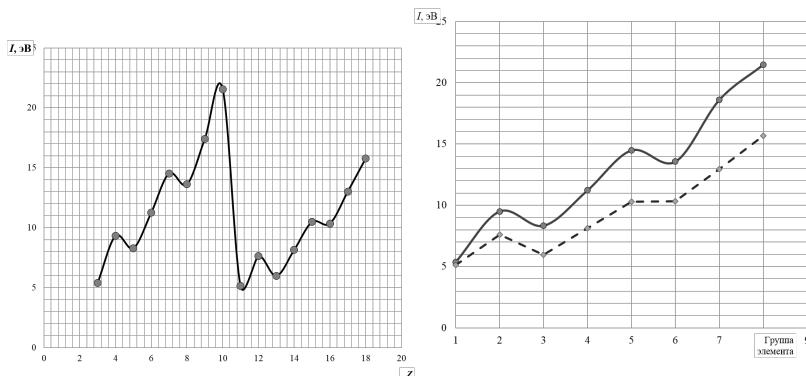


Рис. 33: Потенциалы ионизации во II и III периодах

Как все эти сведения соотносятся со структурой Периодической системы? Этот вопрос мы рассмотрим на следующем занятии.

Наличие одного или нескольких неспаренных электронов в атоме (или молекуле) наделяет их свойствами **радикала**. Радикалами являются атомы галогенов. Для обозначения радикала, имеющего один неспаренный электрон, используется химический символ с точкой:  $\text{Cl}\cdot$ .

Если атом принимает один или несколько электронов, он превращается в отрицательно заряженный ион – **анион**:  $\text{Cl}^-$ . Потеря одного электрона нейтральным атомом приводит к образованию положительно заряженного иона – **катиона**:  $\text{Na}^+$ .

### Задачи для самостоятельного решения.

- 1) Изобразите электронные конфигурации атомов: Be, F, P, K, R, Mn, Ge, Cr.
- 2) Изобразите электронные конфигурации ионов  $\text{K}^+$ ,

---

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{H}^-$ . Что общего в этих конфигурациях?

3) Могут ли электроны калия находиться на следующих орбиталях; а)  $3p$ ; б)  $2f$ ; в)  $4s$ ?

4) Электронная конфигурация атома неона совпадает с электронными конфигурациями ионов нескольких элементов. Назовите 4 таких иона.

5) Сколько неспаренных электронов содержат невозбужденные атомы  $\text{B}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cr}$ ?

6) Какие элементы могут проявлять как металлические, так и неметаллические свойства?

7) Почему в группы лантаноидов и актиноидов входит по 14 элементов?

8) Назовите два элемента, в атомах которых количество пар спаренных электронов равно количеству неспаренных. ( $\text{Li}$ ,  $\text{C}$ )

9) Дан элемент с 7 электронами. В основном состоянии атома эти электроны могут быть размещены на  $1s$ ,  $2s$  и  $2p$  орбиталях четырьмя различными способами, как показано ниже:

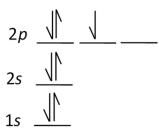


Рис. 1

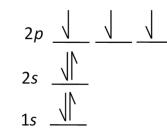


Рис. 2

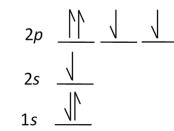


Рис. 3

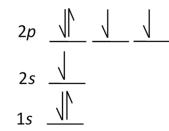


Рис. 4

Выберите ВЕРНОЕ утверждение:

(A) Верны схемы на рисунках 2 и 4. (B) Верна только схема на рисунке 2 .

(C) Верна только схема на рисунке 1. (D) Верны схемы на рисунках 3 и 4.

- 10) Определите возможные значения  $l$  и  $m_l$  для  $n = 4$ .
- 11) Определите набор из четырёх квантовых чисел, определяющих каждый электрон в атомах: а) He; б) B в их основных состояниях.

---

## 0.6 Электронные конфигурации элементов и периодическая система

Величайшую помощь всякому изучающему химию прежде всего окажет хорошее знание строения атома.

---

Л. Полинг

В 1869 г., сравнивая физико-химические свойства всех известных к тому времени элементов, Д. И. Менделеев сформулировал закон: «Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса». Графическим выражением закона является разработанная Д. И. Менделеевым Периодическая система химических элементов.

Слова Д. И. Менделеева «Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройка и развитие обещаются» оказались пророческими. Оставленные пустые клеточки в таблице рано или поздно заполнялись. Наверное, многие из вас слышали историю об экаалюминии (галлий, 1975 г.) или экасилиции (германий, 1886 г.). Их физико-химические свойства поразительно точно совпадали с предсказанными Д. И. Менделеевым.

Открытие благородных инертных газов вызвало некоторый шок в среде ученых. Аргон – первый инертный газ – был открыт в 1894 г. Д. У. Рэлей обнаружил, что азот, полученный из воздуха, имеет большую молекуляр-

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.			
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВЪСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.			
Ti = 50	Zr = 90	? = 180.	
V = 51	Nb = 94	Ta = 182.	
Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.	
Fe = 56	Rn = 104,4	Ir = 198.	
Ni = Co = 59	Pl = 106,6	O = 199.	
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112
B = 11	Al = 27,1	? = 68	Ur = 116
C = 12	Si = 28	? = 70	Au = 197?
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
F = 19	Cl = 35,6	Br = 80	I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4
		Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40	Sr = 87,6
		Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92
		?Er = 56	La = 94
		?Y = 60	Di = 95
		?In = 75,6	Th = 118?

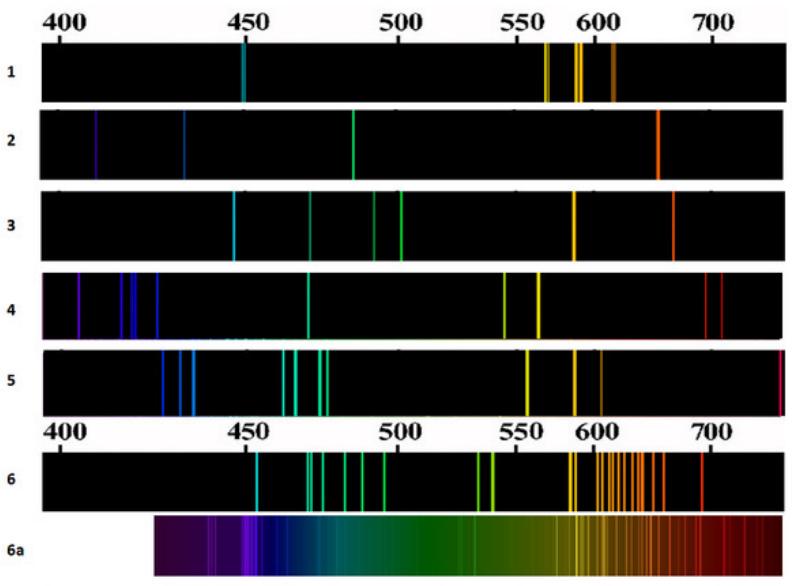
Д. Менделеевъ

Рис. 34: Первоначальный вариант Периодической таблицы 1869 г.

ную массу, нежели азот, полученный химическим путём. У. Рамзай (Шотландия) предположил, что эта разница может объясняться наличием в воздухе неизвестного газа. Рэлей же, напротив, считал, что тяжелый газ является тяжёлой аллотропной модификацией азота.

Для установления истины У. Рамзай поставил эксперимент: из воздуха путём сжигания был удален кислород, затем после пропускания над раскаленным магнием – азот. Спектральные исследования оставшегося газа привели к поразительному результату – возник новый, неведомый раньше спектр с красными и зелеными лини-

ями.



Спектры испускания: 1 – натрия; 2 – водорода; 3 – гелия; 4 – аргона; 5 – криптона; 6 – неона.  
6а – спектр неона, полученный при более высоком разрешении.



Рис. 35

После длительной и оживленной переписки Рэлей и Рамзай 18 августа 1894 г. сообщили об открытии нового газа – аргона. Химические опыты Рамзая показали, что аргон имеет массу 40 и еще более инертен, чем азот, и не реагирует с каким-либо другим химическим веществом. Этим объясняется происхождение его названия (от др.-греч. *ἀργός* – ленивый, медленный, неактивный). По массе аргон следовало поместить между калием и кальцием. Но там не было места.

Для получения дополнительных подтверждений о существовании удивительного газа Рамзай обратился к со-

общению Гиллебранда из Института геологии в Вашингтоне, о выделении газа при разложении некоторых урано- и торий-содержащих минералов кислотами. Рамзай разложил некоторое количество такого минерала, собрал газ и подверг его спектральному анализу. В марте 1895 г. он обнаружил жёлтую линию, отличную от желтой линии натрия. Эта линия была замечена Жансеном (Франция) и Локьером (Англия, основатель журнала “Nature”) ещё в 1868 г. в спектре Солнца. Локьер понял, что линия принадлежит неизвестному элементу и назвал этот элемент гелием (от греч. ἥλιος — «Солнце»).

Хотя формально места для гелия и аргона в периодической системе не было, Рамзай предложил добавить нулевую группу специально для нульвалентных элементов. Теперь оказалось, что между массами 4 (гелий) и 40 (аргон) мог разместиться еще один элемент со свойствами благородного газа. И вскоре при сжижении воздуха были открыты газы криптон (греч. κρυπτός — скрытый, секретный), ксенон (греч. ξένος — чужой) и неон (греч. νέος — новый).

По согласованию с Д. И. Менделеевым в 1900 г. в Периодическую систему была введена нулевая группа элементов, в которую вошли гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон, а также эманация радия — радон. в 2015 г. к ним был добавлен новый искусственный элемент — оганесон  $^{118}\text{Og}$ .

В 1913 г. Генри Мозли установил закон, который связывает частоты линий характеристического рентгеновского излучения с атомным номером элемента:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где  $\nu$  — частота,  $R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$  — постоянная Ридберга,

1																																		2
H																																	He	
Li																																		
Na																																	Ne	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe																		
Cs	Ba	Редкие земли	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Rn																		
	56	56-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																	
	87	88	89	90	91	92																												
	Ra	Ac	Th	Pa	U																													
Элементы редких земель																																		
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																				
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu																					

Рис. 36: Вариант Периодической таблицы 1905 г.

$Z$  – порядковый номер элемента,  $S_n$  – постоянная экранирования,  $\sigma$  – постоянная экранирования,  $k, n$  – главные квантовые числа.

В характеристических рентгеновских спектрах не наблюдается периодических закономерностей, что указывает на схожее строение внутренних электронных оболочек. Закон Мозли подтвердил правильность размещения элементов в Периодической системе тех элементов, для которых нарушается закономерное возрастание массы атома ( $\text{Ar} - \text{K} - \text{Ca}$ ;  $\text{Co} - \text{Ni}$ ;  $\text{Te} - \text{I}$ ). Оказалось, что основной характеристикой, определяющей элемент, является заряд ядра, и, таким образом, номер обрел физический смысл – это количество протонов в ядре атома.

Зависимость энергии связи  $K$ -электронов от заряда ядра в логарифмических координатах показана на рис. 39.

Согласно современным представлениям периодический закон формулируется так: «Свойства простых веществ, а также их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра атома (порядкового но-

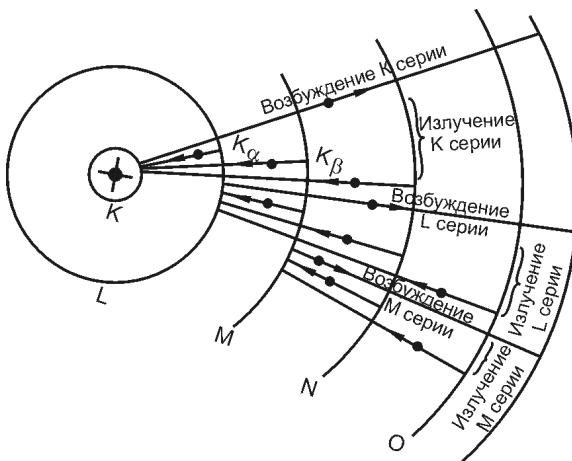


Рис. 37: Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения

мера)».

Заряд ядра позволяет выстроить элементы в определенном порядке. А как же проявляется периодичность? Периодически повторяется строение внешней электронной оболочки, которая и определяет в основном такие характеристики как химические свойства, потенциал ионизации, сродство к электрону и др.

В ряду элементов различные типы их химического поведения повторяются через некоторые интервалы. например, у инертных газов атомные номера равны 2, 10, 18, 36, 54 и 86 (118).

За каждым инертным газом следует чрезвычайно химически активный металл (группа IA, главная подгруппа), образующий ионы  $M^+$ . Это *щелочные металлы*: Li, Na, K, Rb, Cs. Это мягкие, лёгкие металлы с низкими температурами плавления и кипения. Они обладают вы-

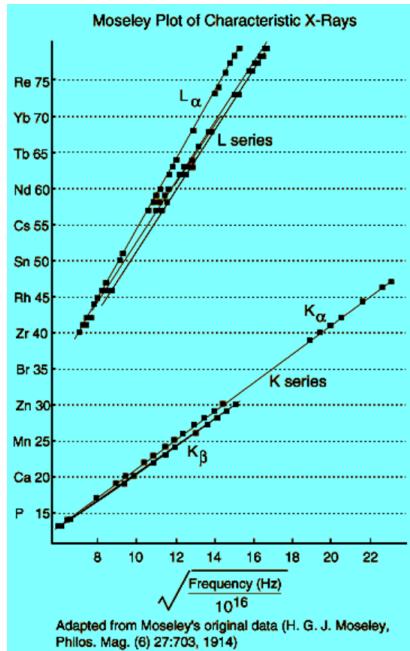


Рис. 38: Графики, построенные Г. Мозли

сокой восстановительной способностью и образуют одно зарядные катионы  $\text{Me}^+$ . За щелочными металлами следует группа бериллия: Be, Mg и щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba (группа IIIA).

Каждому инертному газу предшествует химически активный неметалл, образующий ионы  $\text{X}^-$ . Это *галогены* (солерождающие): F, Cl, Br, I (группа VIIA, главная подгруппа). Это неметаллы, они обладают низкой теплопроводностью и не проводят электрический ток. Галогенам предшествуют *халькогены* (рудорождающие): O, S, Se, Te.

В группах IIIA, IVA и VA входят элементы, менее по-

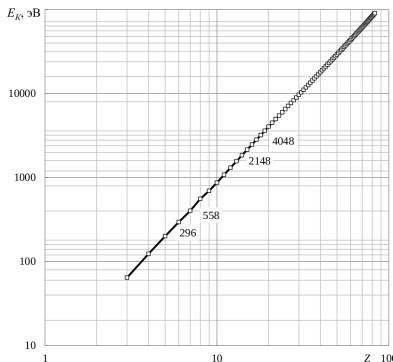


Рис. 39: Энергия связи электронов на  $K$ -оболочке (числами отмечены элементы: углерод, кислород, фосфор, кальций)

хожие друг на друга. Все они проявляют типичную для свой группы высшую степень окисления, а при увеличении порядкового номера происходит постепенный переход от неметаллических свойств к металлическим.

Для отображения этих закономерностей в изменении химического поведения, элементы разделены на семь периодов. Число элементов в периодах составляет: 2 в первом; 8 во втором и третьем; 18 в четвертом и пятом; 32 в шестом; 25 в седьмом (незаконченном).

В периодах IV—VI между группами IIА и IIIА находятся по 10 металлов, которые называют *переходными*, в которых выстраивается электронный  $d$ -подуровень на предпоследнем электронном уровне. В периодах VI—VII, помимо переходных металлов, входят *лантаноиды* и *актиноиды* ( $f$ -элементы).

Фундаментальным свойством элемента является электронная *конфигурация основного состояния*. Как элек-

---

тронные конфигурации соотносятся со структурой Периодической системы?

I период: происходит заполнение  $K$ -оболочки, на которой могут разместиться только два электрона. Поэтому в I периоде только два элемента — H и He.

Во II периоде начинается и заканчивается заполнение  $L$ -оболочки: от Li до Ne; в III периоде частично заполняется  $M$ -оболочка: от Na до Ar. После того, как  $4s$ -подоболочка заполнена, начинают заселяться  $3d$ -орбитали. У всех 10 элементов, следующих кальцием, электроны размещаются в  $3d$  подоболочке. Это элементы от  $_{21}Sc$  до  $_{30}Zn$ .

Элементы групп I и II имеют один или два электрона на внешней (валентной) оболочке соответственно. Элементы IIIA подгруппы имеют по 3 валентных электрона, подгруппы IVA — по четыре, подгруппы VA — по 5 и т.д. Поэтому нет необходимости заучивать таблицу наизусть, но необходимо понять общие закономерности изменения свойств элементов внутри групп и периодов. Знание того, что теллур находится в одной подгруппе с серой, немедленно укажет Вам на наличие сходства в химическом поведении этих элементов. Однако, необходимо помнить, что при движении по группе вниз свойства элементов могут сильно меняться в сторону увеличения металлических. Например, IIIA группа начинается бором — типичным неметаллом со степенью окисления +3, и заканчивается таллием — металлом, имеющим две степени окисления +1 и +3.

Периодичность — это повторяемость свойств химических и физических свойств элементов и их соединений по определенному направлению П.С. при скачкообразном изменении порядкового номера элементов. Можно заметить несколько видов периодичности: вертикальная, горизонтальная, диагональная, звездная.

Вертикальная периодичность выражается в повторяемости свойств химических элементов в вертикальных столбцах Периодической системы. Обуславливает объединение элементов в группы. Элементы одной группы имеют однотипные электронные конфигурации. Периодичность в свойствах элементов объясняется характером заполнения электронных оболочек (и подоболочек) и наблюдается в изменении радиусов атомов, сродства к электрону, электроотрицательности, степени окисления и др. (рис. 40, 41, 42).

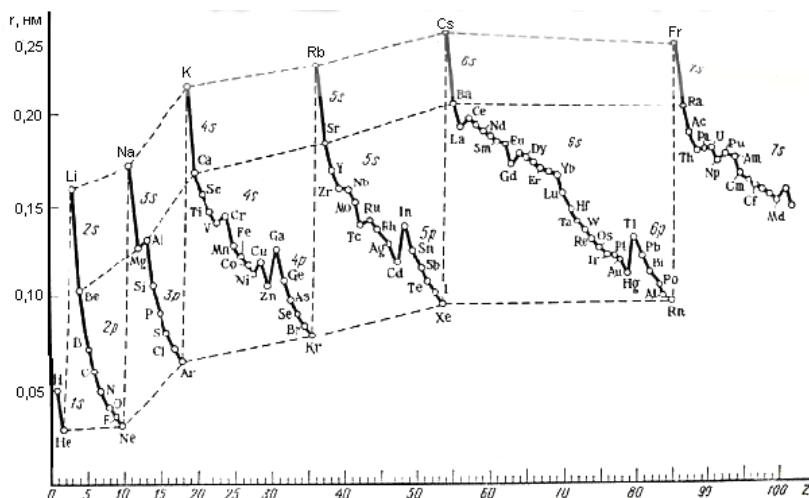


Рис. 2.5. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента

Рис. 40: Зависимость радиусов атомов от порядкового номера элемента

Горизонтальная периодичность заключается в появлении максимальных и минимальных значений свойств

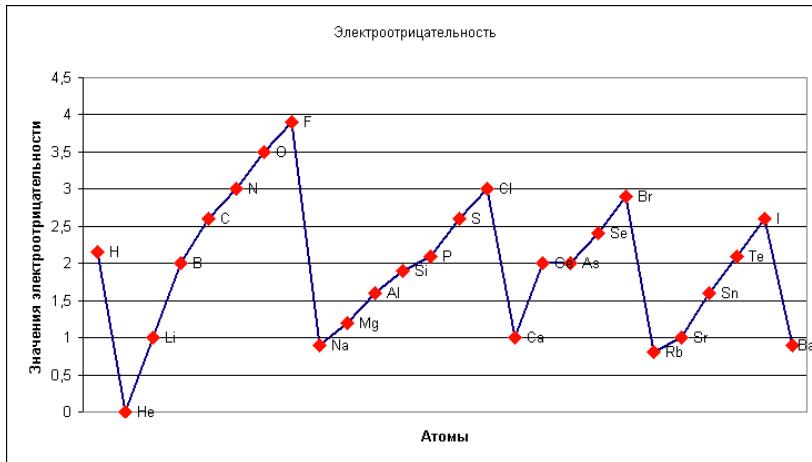


Рис. 41: Шкала электроотрицательности по Полингу

простых веществ и соединений в пределах каждого периода.

Диагональная периодичность выражается в повторяемости свойств простых веществ и соединений по диагоналям Периодической системы; связана с возрастанием неметаллических свойств в периодах слева направо и в группах снизу вверх. Например, литий похож по свойствам на магний, бериллий на алюминий, бор на кремний, углерод на фосфор. Так, литий и магний образуют много алкильных и арильных соединений, которые часто используют в органической химии. Бериллий и алюминий имеют сходные значения окислительно-восстановительных потенциалов. Бор и кремний образуют летучие, реакционноспособные молекулярные гидриды.

Пример звездной периодичности: свойства германия напоминают свойства его соседей — галлия, кремния, мышьяка и олова. На основании таких "геохимических звезд"

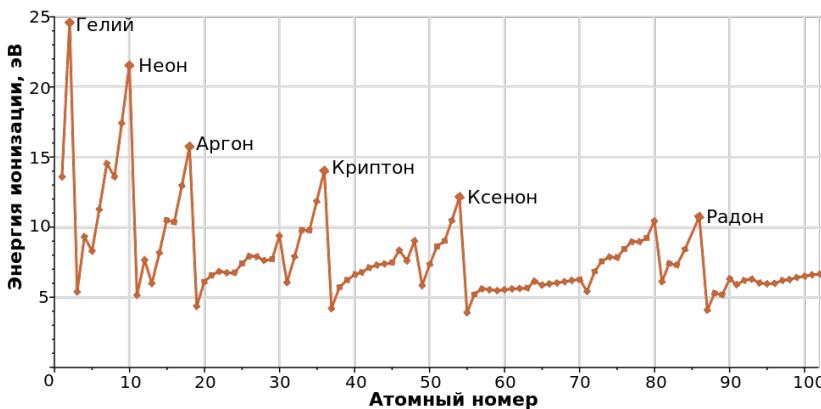


Рис. 42: Зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента

можно предсказать присутствие элемента в минералах и рудах.

Период	IIБ	IIIА	IVA	VA
3			Si ↑	
4	Zn	Ca ←	Ge → ↓	As
5			Sn	

Номер периода показывает количество электронных уровней в атоме. Количество внешних (валентных) электронов периодически повторяется и равно номеру группы, поэтому химические свойства элементов одной группы схожи.

---

### **Задачи для самостоятельного решения.**

- 1) Приведите примеры оксидов металлов, которые имеют кислотный характер.
- 2) Расположите элементы в порядке возрастания электроотрицательности:
  1. P, Sb, Bi, N, As
  2. Ge, Br, Ga, Se, As.
- 3) Расположите элементы в порядке увеличения неметаллических свойств: кремний, кислород, галлий, сера.
- 4) Расположите указанные оксиды в порядке основный – амфотерный – кислотный: BeO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O.
- 5) Расположите галогеноводороды в порядке увеличения их кислотных свойств.
- 6) Формула летучего водородного соединения элемента ЭН<sub>4</sub>. Какова формула его высшего оксида?
- 7) В какой части периодической таблицы Менделеева можно обнаружить элементы с самыми большими атомными радиусами?  
A) в нижнем правом углу      C) в верхнем правом углу  
B) в нижнем левом углу      D) в верхнем левом углу
- 8) Расположите атомы кислорода, бора и фтора в порядке возрастания их окислительной активности:  
A) бор, кислород, фтор      C) фтор, бор, кислород  
B) кислород, бор, фтор      D) фтор, кислород, бор
- 9) Сочетание атомов элементов с какими порядковыми номерами образует соединение с химической формулой XY<sub>3</sub>?

- A) 2 и 6      B) 5 и 15      C) 3 и 18      D) 13 и ?

10) Первая энергия ионизации ( $E_1$ ) элемента – это энергия, необходимая для удаления внешнего электрона из электронной оболочки атома. У какого из следующих элементов наибольшая  $E_1$ ? Электронные конфигурации атомов элементов показаны в круглых скобках.

- A) B ( $1s^22s^22p^1$ )      C) N ( $1s^22s^22p^3$ )  
B) C ( $1s^22s^22p^2$ )      D) O ( $1s^22s^22p^4$ )

11) Какой из химических элементов имеет максимальный ионный радиус?

- A)  $\text{Na}^+$       B)  $\text{Mg}^{2+}$       C)  $\text{F}^-$       D)  $\text{O}^{2-}$

12) В каком случае атомы,  ${}_3\text{Li}$ ,  ${}_{38}\text{Sr}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$ ,  ${}_{11}\text{Na}$ , расположены в порядке увеличения размера?

- A)  $\text{Ca} < \text{Na} < \text{Sr} < \text{Li}$       C)  $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Na} < \text{Li}$   
B)  $\text{Li} < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Sr}$       D)  $\text{Li} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{Sr}$

13) Масса атома гипотетического элемента X составляет 33.42 а.е.м. Соединение состава XY содержит 27.22 г элемента X и 84.10 г элемента Y. Атомная масса Y равна:

- A) 68.50 а.е.м.      C) 103.3 а.е.м.  
B) 69.84 а.е.м.      D) 111.3 а.е.м.

14) В какой из данных пар у ионов одинаковое число электронов?

I Na<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup>

### III O<sup>-</sup> и O<sup>2-</sup>

## II F<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>

#### IV Ga<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>

A) I, II

C) I, II, III

Б) только I

D) I, II, III, IV

15) Основываясь на общих закономерностях в периодической таблице, предскажите, у какого элемента в каждой из следующих пар наиболее выражены металлические свойства.

I Sn или  
Pb

II Ag или  
Sr

III Al или  
B

IV Br или  
As

A) I Pb    II Sr    III Al    IV As

B) I Sn II Ag III B IV As

C) I Pb    II Ag    III Al    IV Br

D) I Sn II Sr III B IV Br

## 0.7 Представления о химической связи

Иногда мне кажется, что связь между двумя атомами стала столь реальной, столь ощущимой, столь родной, что я почти могу видеть её. Но затем я просыпаюсь в легком шоке, ведь химическая связь не является чем-то материальным. Её не существует. Никто никогда её не видел. Никто даже не сможет её увидеть. Это плод нашего воображения.

---

Чарльз А. Коулсон, химик-теоретик из Оксфордского ун-та

Нет ничего более важного для химии, чем химическая связь.

---

Лауреат Нобелевской премии в области химии Роальд Хоффман (Корнельский ун-т)

Химики упорно ищут новые принципы образования химических связей – будь то шестерные связи, или связи без поделённых электронов.

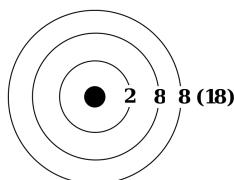
---

Рассмотрение структуры молекулы всегда следует начинать с описания химических связей, т.е. сил, которые удерживают атомы вместе.

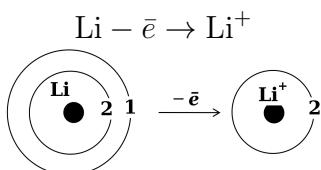
Революция электронной структуры, приведшая к современным описаниям образования химических связей, началась 90 лет назад, когда Льюис опубликовал судьбоносную работу под названием «Атом и молекула». В ней

---

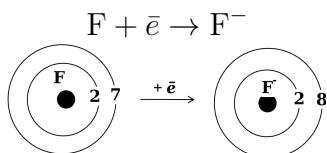
Льюис предложил общую теорию образования химических связей, основанную на обобществлении электронных пар между атомами. Идеи Льюиса, вместе с появлением квантовой механики в 1920-е годы, привели к теориям валентной связи и молекулярных орбиталей, которые по сей день являются основой большинства современных теорий связи и вычислительной химии.



В те годы было описано 2 вида химической связи: ионная и ковалентная. Эти представления были основаны на следующей концепции атома: положительно заряженное ядро окружено электронами, расположенными на концентрических оболочках или энергетических уровнях. На каждом уровне максимально может находиться определенное число электронов: 2 — на 1-м, 8 — на 2-м, 18 — на 3-м и т.д. Наиболее стабильны соединения, в которых внешняя оболочка атома заполнена, как в инертных газах. И ионная, и ковалентная связи возникают вследствие стремления атомов к образованию такой стабильной конфигурации электронов.



Ионная связь образуется в результате переноса электронов, как, например, при образовании фторида лития LiF. Атомы лития имеют два электрона на 1-м уровне (*K*-слое) и один — на 2-м (*L*-слое) или валентном слое. Потеря одного электрона приводит к тому, что у лития остается заполненным внешний слой с двумя электронами.



Атом фтора имеет 2 электрона на первом уровне и 7 электронов на внешней или валентной оболочке. Присоединение электрона приводит к образованию у фтора заполненной внешней оболочки из 8 электронов.

Фторид лития образуется в результате перехода одного электрона от лития к фтору, вследствие чего литий приобретает положительный заряд, а фтор — отрицательный. Т.е. получились два разноименно заряженных иона.

**Электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами называется ионной связью.** Такая связь характерна для соединений типичных металлов (электроположительных элементов), находящихся в левой части периодической системы, с неметаллами (электроотрицательными элементами), расположенными в правой части таблицы. Так как электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, то ионная связь не обладает ни направленностью (не характеризуется углом связи), ни насыщаемостью (ионы притягивают не один, а несколько ионов с другим знаком) в отличие от ковалентной связи. Поэтому соединения с ионной связью представляют собой кристаллические вещества, причём весь кристалл можно рассматривать как гигантскую молекулу. Только при высоких температурах в газообразном состоянии ионные молекулы могут быть в неассоциированном состоянии.

**Ковалентная связь** образуется в результате обобществления электронов, как, например, в молекуле водорода (рис. 43). Каждый атом водорода имеет 1 электрон. При обобществлении электронов каждый из атомов

---

водорода может дополнить свою оболочку до двух электронов:

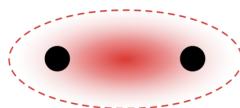
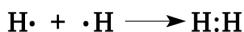
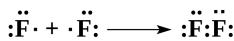
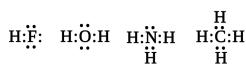


Рис. 43

Два атома фтора, каждый из которых имеет 7 валентных электронов, может дополнить свою оболочку до октета (8 электронов) за счет совместного пользования парой электронов:



Такие изображения называются октетными формулами Льюиса. Аналогично можно представить образование молекул HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>.



Ковалентная связь (в отличие от ионной) обладает **направленностью**, т.е. характеризуется углом связи (рис. 44).

Ковалентная связь характеризуется также **полярностью**: если два ядра владеют электронами не в равной

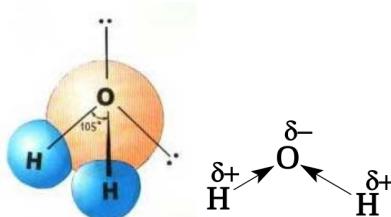


Рис. 44: Молекула воды

степени: плотность электронного облака вокруг одного ядра больше, чем вокруг другого. Т.е. один конец связи является относительно более отрицательным, а другой относительно положительным, т.е. существуют отрицательный и положительный полюса. Про такую связь говорят, что она полярна. Для обозначения полярности используют символы  $\delta+$  и  $\delta-$ .

Большинство электроотрицательных элементов расположено в верхнем правом углу периодической системы.

Электроотрицательность можно выразить количественно. Л. Полинг предложил шкалу электроотрицательности в относительных величинах ( $X$ , табл. 45). Напомним, что изменение значения электроотрицательности имеет периодический характер (рис. 41).

В отличие от ионной ковалентная связь является **направленной**, поскольку электронная плотность МО, сосредоточена в ближайшем и ограниченном объеме – пространстве взаимодействующих атомов, определяемом направлением перекрывания АО. И **насыщаемой**, поскольку в ограниченном объеме пространства вокруг каждого атома возможно размещение ограниченного числа электронных пар при условии соблюдения принципа Паули. **Насыщаемость** – способность атомов образовывать огра-

---

Элемент	$X$	Элемент	$X$
Cs	0,79	H	2,20
K	0,82	C	2,55
Na	0,93	S	2,58
Li	0,98	I	2,66
Ca	1,00	Br	2,96
Mg	1,31	N	3,04
Be	1,57	Cl	3,16
Si	1,90	O	3,44
B	2,04	F	3,98
P	2,19		

Рис. 45: Электроотрицательности некоторых элементов

ниченнное число ковалентных связей.

Напротив, ионная связь, ненаправлена и ненасыщаема, поскольку в пространстве между ионами возможно размещение и наложение друг на друга нескольких зарядов (во всяком случае таких запретов нет) и существует дальнодействие зарядов с силой, соответствующей закону Кулона.

К другим характеристикам ковалентной связи относятся энергия связи и длина связи. Энергия связи определяется количеством энергии, которое необходимо для разрыва связи. Обычно она измеряется в килоджоулях, отнесенных к 1 моль вещества (например, 435 кДж/моль в молекуле H–H).

Длина связи – расстояние между ядрами связанных атомов (например, длина связи C–C 0,154 нм; C=C 0,134 нм, C≡C 0,120 нм). Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина.

Ковалентные связи могут быть **кратными**. До середины 60-х годов химики в основном считали, что максимально допустимой разновидностью кратных связей была тройная связь. Однако в 1964 г. Альберт Коттон (F. Albert Cotton) и его коллеги из Техасского университе-

та агрокультуры и машиностроения поразили сообщество химиков доказательством того, что анион  $[Re_2Cl_8]^{2-}$  содержит четверную связь между двумя атомами металла, неведомое прежде явление, которое никогда не встречали ранее. Анион имел заслоненную конформацию, откуда следовало, что вокруг связи Re–Re свободное вращение невозможно. В этом анионе длина связи Re–Re равна 224 пм, в то время как в металле она равна 275 пм, что свидетельствует о высокой кратности связи.

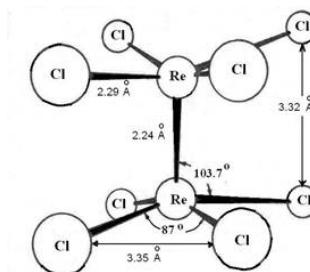
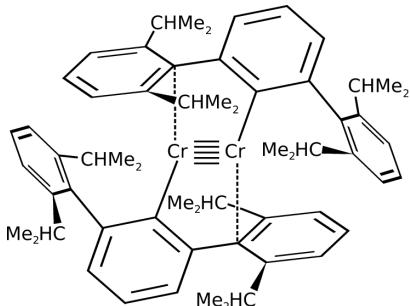


Рис. 46: Анион октахлородиренат (III)

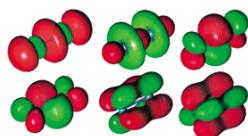
С тех пор химики изучили множество соединений переходных металлов с четверными связями. Для многих специалистов в области неорганической и органометаллической химии многократные связи в тяжелых элементах стали темой номер 1 для изучения.

Прошло 40 лет, и в 2005 году Филипп Пауэр (Калифорнийский университет) совместно с коллегами открыл новые горизонты в сфере кратных связей, представив первую пятерную связь в дихромовом комплексе  $RCrCrR$ , в котором R означает объемный терфенильный лиганд.

Исследователи высказали предположение, что два атома хрома (I), обладающие электронной конфигурацией



$3d^5$ , имеют совместные пять электронных пар на пяти связывающих молекулярных орбиталях. Длина связи Cr–Cr 180 пм (в металле межъядерные расстояния 273 пм). Пятерная связь была обнаружена в некоторых комплексах димолибдена.



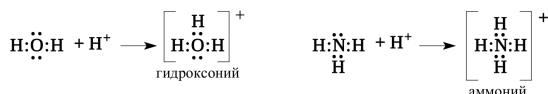
**Шестерной блок.** Предполагается, что молекула дивольфрама  $W^2$  скреплена вместе шестерной связью (молекулярные орбитали показаны на рисунке), которая теоретически представляет максимальное число связей, возможных между двумя атомами. Подготовленная, она может превзойти пятерную связь молекулы хрома  $Cr_2$ , экспериментально исследованную в 2005 году.

### Координационная (донорно-акцепторная) связь

**Координационная (донорно-акцепторная) связь** – это ковалентная связь, в которой обобществленную пару электронов предоставляет только один из участвующих в связи атомов. Один из атомов является *донором* электронной пары, а другой *акцептором*. Чтобы атом мог служить донором, у него должна быть по крайней мере одна неподелённая электронная пара (НЭП) во внешней

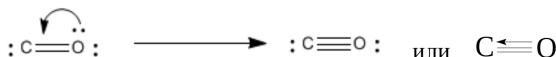
(валентной) оболочке. У акцептора имеется по крайней мере одна вакантная орбиталь во внешней оболочке.

Акцептором может служить катион металла, атом переходного металла, ион  $H^+$  и др. Так путем координации образуются ониевые ионы: гидроксоний, аммоний.



В этих ионах положительный заряд, привнесенный протоном, распределяется по всему иону. Высокая зарядовая плотность протона (элементарной частицы) обуславливает невозможность его существования в свободном состоянии.

Донорно-акцепторная связь реализуется в молекуле CO, поэтому атомы углерода и кислорода здесь трёхвалентны:



Благодаря тройной связи энергия связи в CO самая высокая среди других двухатомных молекул (1069 кДж/моль), а межъядерное расстояние 0,113 нм, что меньше длины связи C=O в молекуле диоксида углерода (0,121 нм). Молекула слабо полярна, причём отрицательный заряд сосредоточен на атоме углерода.

*Теме комплексных (координационных) соединений будет отведена отдельная лекция.*

---

## Металлическая связь

Металл, по словам М.В. Ломоносова «светлое тело, которое ковать можно». Металлы отличаются ковкостью, высокой электро- и теплопроводностью, способностью к отражению света. Эти особенности обусловлены металлической связью. Металлическая связь осуществляется между ионами металлов в кристаллической решетке за счет электронов, которые свободно перемещаются по кристаллу.

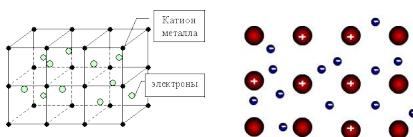


Рис. 47: Металлическая связь и металлическая кристаллическая решетка

## Диполь-дипольные взаимодействия

Все вещества в зависимости от температуры и давления могут существовать в различных агрегатных состояниях. В твердых телах молекулы взаимодействуют с образованием упорядоченной структуры. Изучая свойства газов, Ван-дер-Ваальс пришёл к выводу о существовании неионных и нековалентных по своей природе сил притяжения и отталкивания между молекулами. Один из видов ван-дер-ваальсовых сил — это диполь-дипольные взаимодействия между полярными молекулами ( $\approx 2 \text{ кДж/моль}$ ).

Силы притяжения существуют и между неполярными молекулами. Даже атомы инертных газов слабо притягиваются друг к другу. Вид взаимодействия за счет мгно-

венных наведенных дипольных моментов называют дисперсионными силами Лондона (например, между молекулами метана в жидком состоянии). Энергия такой связи в сотни раз меньше энергий ковалентной, ионной и металлической связей ( $< 2 \text{ кДж/моль}$ ).

### **Водородная связь**

В 1920 г. сотрудники Дж. Н. Льюиса У. Латимер и У. Родебуш предложили объяснение явлению ассоциации молекул воды и ее особых физико-химических свойств. Такими свойствами являются аномально высокие температуры кипения и плавления воды (рис. 48), большие значения теплот плавления и парообразования и др. Они предположили существование водородных связей, которые явно противоречили теории октетов Льюиса.

Обычно молекулы удерживаются около друг друга благодаря слабым межмолекулярным взаимодействиям, силам Ван-дер-Ваальса (силы, возникающие при поляризации молекул и образовании диполей). Энергия этих связей обычно не превышает  $5 - 10 \text{ кДж/моль}$ .

Но в некоторых ковалентных соединениях, содержащих водород, силы притяжения возрастают в несколько раз, что можно объяснить притяжением между атомом водорода и более электроотрицательным атомом другого элемента. Водород имеет небольшой атомный радиус, и у него отсутствуют внутренние электронные слои, что способствует такому притяжению. Если атом водорода связан с очень электроотрицательным атомом (например, фтором, кислородом, азотом), то он практически лишается своей электронной оболочки, что позволяет соседней молекуле подойти к нему на очень близкое расстояние, не испытывая отталкивания. Такая молекула, обладая донорным центром с неподелённой электронной парой, спо-

собна образовать относительно прочный контакт с таким атомом водорода.

Энергия водородной связи в 5–10 раз меньше энергии ковалентной связи и лежит в пределах от 5 до 50 кДж/моль (для воды 21,5 кДж/моль, для HF – 42 кДж/моль). Водородная связь обладает направленностью.

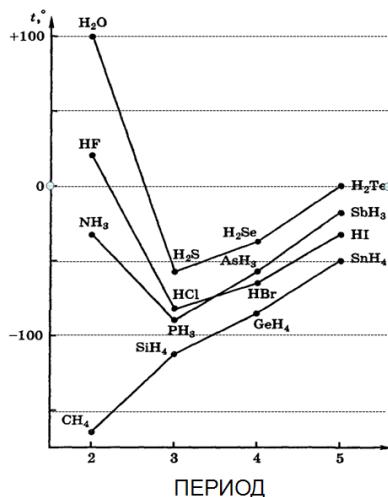


Рис. 48: Влияние образования водородных связей на температуры кипения летучих водородных соединений

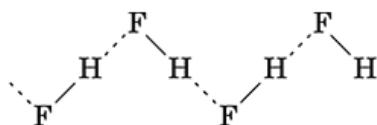
Наиболее сильная водородная связь образуется, когда атом водорода связан с атомом самого электроотрицательного элемента – фтора (в меньшей степени – кислорода, в значительно меньшей степени – азота). Если же связь водорода с атомом малополярна (например, с атомами углерода, кремния и др.), то водородная связь не возникает.

**Водородная связь образуется, если:**

- в молекуле есть сильнополярная связь  $\text{H} \rightarrow \text{Э}$

- б) в молекуле есть атом Э с большим эффективным отрицательным зарядом и неподелённой электронной парой.

В жидком фтороводороде HF каждая молекула может участвовать лишь в двух водородных связях (так как только один атом водорода подает избыточную электронную плотность на атом фтора, и только одна неподеленная электронная пара способна образовать водородную связь с атомом водорода другой молекулы), поэтому молекулы фтороводородной кислоты способны образовывать лишь длинные зигзагообразные одномерные цепочки. Даже в паровой фазе фтороводородная кислота существует в виде триммеров, тетрамеров и т.д. Это единственная одноосновная кислота, которая способна образовывать кислые соли ( $\text{KHF}_2$ ).



В жидком и твердом аммиаке образуются трёхмерные сетки. Молекула аммиака теоретически может образовывать 4 водородные связи, но при этом возникают значительные пространственные трудности. Образование трехмерных структур в аммиаке энергетически невыгодно, и молекулы  $\text{NH}_3$  образуют лишь короткие замкнутые структуры в виде колец.

В кристаллах льда каждая молекула воды образует 4 водородные связи за счет атома кислорода с большим избыточным отрицательным зарядом и с двуми неподеленными парами электронов, а также двух атомов во-

---

дорода. Поэтому лед менее плотный по сравнению с водой, где часть водородных связей разорвана (по некоторым сведениям, в воде остается 88% водородных связей), молекулы подвижны и способны плотнее упаковываться (рис. 49). Поэтому (в отличие от других веществ) вода в твердом состоянии имеет меньшую плотность, чем в жидком.

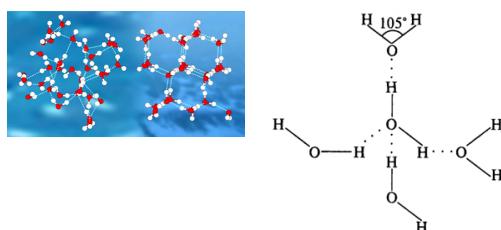
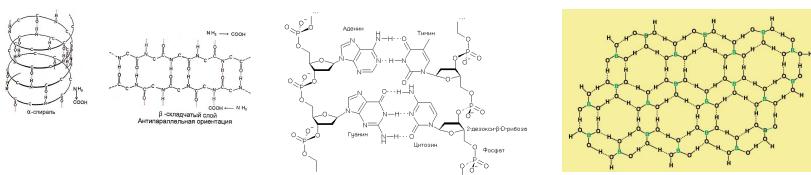


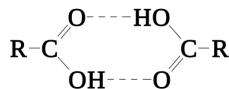
Рис. 49: Структурные модели воды и льда

Водородная связь свойственна любым агрегатным состояниям вещества. Она образуется не только между одинаковыми, но и между различными молекулами. Она может образовываться также и между различными частями одной и той же молекулы (внутримолекулярная водородная связь). Наиболее распространенной является водородная связь между молекулами, содержащими гидроксильные группы OH (кислородсодержащие кислоты, в том числе карбоновые, спирты).

Молекулы карбоновых кислот полярны, и подобно молекулам спиртов, могут образовывать водородные связи друг с другом и молекулами других типов. Поэтому 4 первых члена гомологического ряда карбоновых кислот смешиваются с водой в любых соотношениях. Карбоновые кислоты имеют температуры кипения даже более высокие, чем спирты (у пропионовой кислоты



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$   $t_{\text{кип}} = 141^\circ$  более, чем на  $20^\circ$  выше температуры кипения спирта со сравнимым молекулярным весом н-бутилового ( $t_{\text{кип}} = 118^\circ$ ). Подобное повышение температуры кипения связано с тем, что молекулы карбоновой кислоты попарно связываются не одной, а двумя водородными связями.



### Задачи для самостоятельного решения.

1) Какая последовательность является верной для характеристики энергии связи в следующих молекулах:

A)  $\text{CO}_2 > \text{CCl}_4 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$       C)  $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CCl}_4 > \text{CH}_4$

B)  $\text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{CCl}_4 > \text{CH}_4$       D)  $\text{N}_2 > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{CCl}_4$

2) Напишите формулы двух соединений, имеющих одновременно ионную и ковалентную связи.

3) Приведите примеры 5 молекул, в которых степени окисления атомов и их валентности не совпадают.

- 
- 4) Почему существует ион  $\text{NH}_4^+$  и не существует  $\text{CH}_4^+$ ?
- 5) Предложите формулы двух соединений, в состав которых входят только ионы с конфигурацией  $1s^22s^22p^63s^23p^6$ .
- 6) При температуре 110 и давлении 454 мм рт. ст. (60,51 кПа) 0,11 г уксусной кислоты занимают в газовой фазе объём 63,7 см<sup>3</sup>, а при 156 и давлении 458 мм рт. ст. (61,06 кПа) объём 0,081 г уксусной кислоты в паровой фазе составляет 66,4 см<sup>3</sup>. Рассчитайте молекулярный вес уксусной кислоты в парах при каждой температуре. Как Вы объясните полученные результаты? Рассчитайте степень димеризации в каждом случае.

## 0.8 Пространственное строение молекул

Неловко вспоминать, сколько студентов мы провалили по химии за незнание того, что, как мы позже выяснили, оказалось неправдой...

---

Роберт Л. Уэбер "Наука с улыбкой"

Должна быть какая-то причина того, что хлорид берилия  $\text{BeCl}_2$  – это линейная неполярная молекула с дипольным моментом, равным нулю, в то время как хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2$  – изогнутая, «уголковая» молекула, с ненулевым дипольным моментом.

**Дипольный момент** – произведение величины положительного заряда на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного заряда к положительному.

Должна быть и причина тому, что четыре атома в хлориде бора  $\text{BCl}_3$  лежат в одной плоскости, тогда как атом азота в аммиаке находится в вершине пирамиды, основание которой образовано тремя атомами водорода.



Причина в том, что для образования химических связей атомы используют разные орбитали. Мы рассмотрим концепцию **гибридизации атомных орбиталей**, которая была предложена Л. Полингом для объяснения эквивалентности связей центрального атома с одинаковыми лигандами в многоатомных молекулах, хотя валентные электроны центрального атома находятся на разных ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ ) орбиталах.

---

Представление о гибридизации основано на том, что после смешения валентных орбиталей происходит образование новых, гибридных орбиталей, *одинаковых по форме и энергии*. Гибридизация является удобной моделью (но не физическим процессом), которая наглядно объясняет форму молекул (в частности, валентные углы), одинаковую энергию ковалентных связей. Следует иметь в виду, что другие модели также могут быть вполне пригодными.

**BeH<sub>2</sub>.** Рассмотрим образования гидрида бериллия BeH<sub>2</sub>. Электронная конфигурация у бериллия 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>, а у водорода 1s<sup>1</sup>. Для образования химической связи бериллию нужны неспаренные электроны, иначе он был бы также неактивен, как гелий. Если один из 2s-электронов перейдет на 2-орбиталь, то у атома появятся два неспаренных электрона. Для этого атому необходима энергия, он переходит в возбужденное состояние.



Атом бериллия образует связи не с помощью орбиталей двух разных типов, происходящих от простых s- и p-орбиталей, с помощью одинаковых гибридных орбиталей. Математически рассчитаны различные комбинации s- и p-орбиталей, и найдены смешанные (гибридные) как по форме, так и по энергии, орбитали с наибольшей степенью *направленности* (рис. 50).

Чем больше атомная орбиталь сконцентрирована в направлении связи, тем эффективнее перекрывание электронных облаков и тем прочнее связь. В молекуле гидрида бериллия две sp-орбитали направлены под углом 180°.

**BF<sub>3</sub>.** В атоме бора один s-электрон может перейти

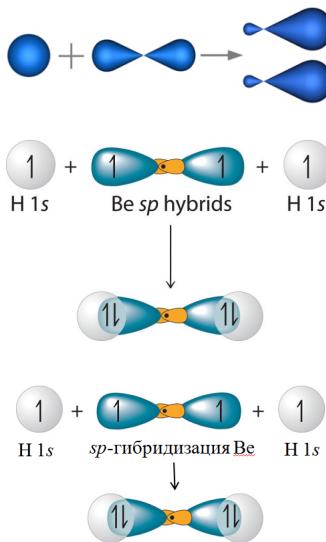


Рис. 50: Образование *sp*-гибридных орбиталей и молекулы BeH<sub>2</sub>

на *p*-орбиталь. Возбужденный атом бора использует три орбитали для образования трех совершенно одинаковых связей.



Гибридные орбитали образуются в результате смешения одной *s*- и двух *p*-орбиталей (рис. 51), и расположены в плоскости под углом 120°.

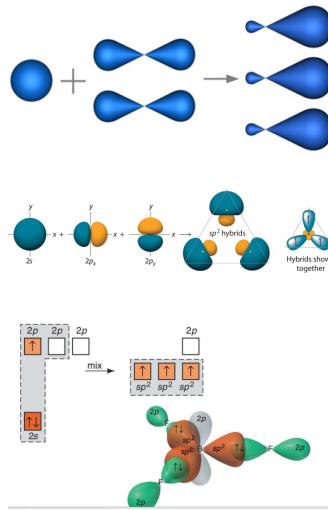


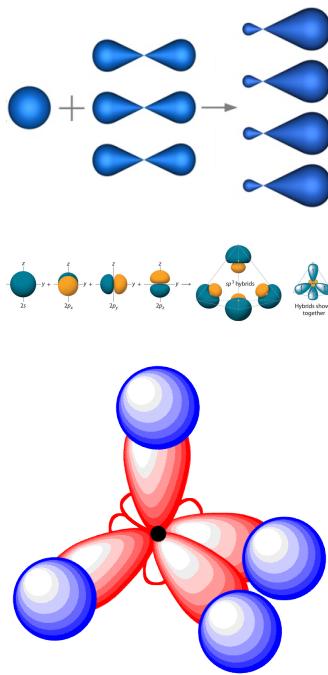
Рис. 51: Образование  $sp$ -гибридных орбиталей и молекулы  $\text{BF}_3$

**Метан  $\text{CH}_4$ .** У атома углерода два неспаренных электрона, и можно было бы ожидать, что атом углерода образует две химические связи, но при этом он не приобретёт конфигурации неона. Поэтому, как и в предыдущих случаях, атом углерода переходит в возбужденное состояние с переходом  $2s$ -электрона на  $2p$ -подуровень. Одна  $s$ - и три  $p$ -орбитали гибридизуются.



Четыре  $sp^3$ -гибридные орбитали направлены в пространстве к вершинам правильного тетраэдра под углом  $109,5^\circ$ .

Если область перекрывания орбиталей лежит на ли-



6

Рис. 52: Образование  $sp$ -гибридных орбиталей и молекулы  $\text{CH}_4$

нии, соединяющей ядра (осевое перекрывание), то такая ковалентная связь называется  **$\sigma$ -связью**. Такая связь может образовываться при перекрывании любых орбиталей ( $s$ ,  $p$  и гибридных, рис. 53). Гибридные орбитали образуют только  $\sigma$ -связи. Любая простая (некратная) связь является  $\sigma$ -связью. Она отличается большой прочностью. Все рассмотренные связи были  $\sigma$ -связями.

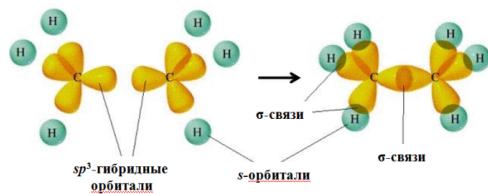
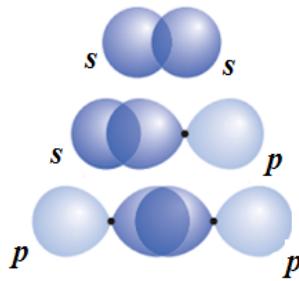


Рис. 53: Образование  $\sigma$ -связей

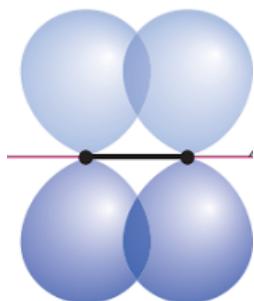


Рис. 54:  $\pi$ -связь

**$\pi$ -связь** образуется при боковом перекрывании  $p$ -орбиталей (рис. 54). Она состоит из двух долей. Боковое перекрывание  $p$ -орбиталей менее эффективно, чем осевое, поэтому  $\pi$ -связь менее прочна, чем  $\sigma$ -связь. Любая кратная связь обязательно состоит из одной  $\sigma$ -связи и одной или двух  $\pi$ -связей.

И, действительно, согласно принципу запрета Паули, одну орбиталь, т.е. область пространства, могут максимально занимать два спаренных электрона. Поэтому на линии, соединяющей ядра, могут находиться только два электрона, обеспечивающие  $\sigma$ -связь. Другие связи долж-

ны находиться в других областях (рис. 55).

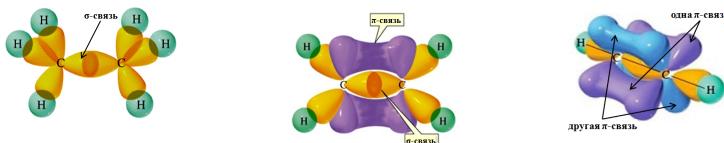


Рис. 55: Строение молекул этана, этилена и ацетилена, указаны длины связей C-C

При определении числа гибридных  $sp^x$ -орбиталей элементов II периода можно руководствоваться правилом (НЭП – неподелённая электронная пара).

$$\begin{aligned} \text{количество гибридных орбиталей} = \\ \text{количество } \sigma\text{-связей} + \text{количество НЭП} \end{aligned}$$

Например, в молекуле этана  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$  у каждого атома углерода 4  $\sigma$ -связи, НЭП нет, следовательно, необходимы 4 гибридные орбитали, и гибридизация будет  $sp^3$ . В молекуле ацетилена  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  у каждого атома углерода 2  $\sigma$ -связи, неподелённых электронных пар нет, следовательно, необходимы 2 гибридные орбитали, и гибридизация будет  $sp$ .

В молекуле  $\text{CO}_2$  у каждого атома углерода 2  $\sigma$ -связи, неподелённых электронных пар нет, следовательно, необходимы 2 гибридные орбитали, и гибридизация будет  $sp$ .  $\text{CO}_2$  – линейная молекула (а, следовательно, и неполярная, несмотря на две полярные ковалентные связи). Сравните формы молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  на рис. 56.

В молекуле воды у атома кислорода 2  $\sigma$ -связи и 2 НЭП, следовательно, необходимы 4 гибридные орбитали, и гибридизация будет  $sp^3$ . Молекула воды не линейная, угловая. Имея две полярные связи, молекула воды пред-

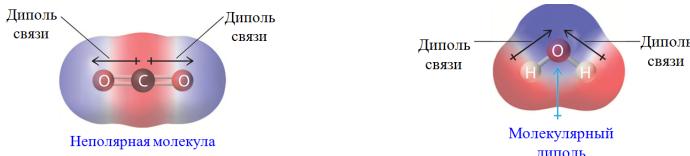


Рис. 56: Строение неполярной ( $\text{CO}_2$ ) и полярной ( $\text{H}_2\text{O}$ ) молекул с полярными ковалентными связями

ставляет собой диполь, т.е. является полярной молекулой (рис. 57).

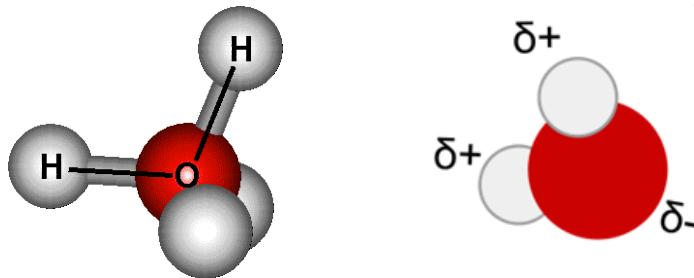


Рис. 57: Строение молекулы воды

В молекуле аммиака у атома азота 3  $\sigma$ -связи и 1 НЭП, следовательно, необходимы 4 гибридные орбитали, и гибридизация будет  $sp^3$ . Аналогично в ионе аммония  $\text{NH}_4^+$  4  $\sigma$ -связи и НЭП нет, гибридизация  $sp^3$  – форма иона тетраэдрическая (рис. 58).

Молекулы воды, аммиака, ион аммония изоэлектронны молекуле метана. Но в силу влияния НЭП валентные углы искажены и отличаются от тетраэдрических. НЭП занимает большее пространство, и «теснит» связи. Поэтому ион аммония (нет НЭП) имеет идеальные тетраэдрические углы 109,5°, в аммиаке угол сжимается до 107,3°,

Рис. 58: Строение  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4^+$ 

в молекуле воды – еще больше, до  $104,4^\circ$  (рис. 59).

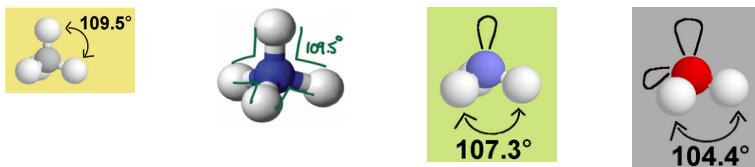


Рис. 59: Влияние НЭП на уменьшение валентных углов

В гибридизации могут принимать участие не только  $s$ - и  $p$ -орбитали, но также  $d$ - и  $f$ -орбитали, например в ионе гексафторсилицид  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  атом кремния находится в состоянии  $sp^3d^2$ -гибридизации, ион имеет форму тетрагональной бипирамиды. На рис. 60 показаны другие типы гибридизации и соответствующие им формы молекул (ионов).

**Дельта-связь** ( $\delta$ -связь) – ковалентная связь, возникающая при перекрывании четырех лепестков  $d$ -орбиталей, расположенных в параллельных плоскостях. Такая связь образуется только между определенными типами орбиталей ( $d - d$ ,  $d - f$ ,  $f - f$  разновидности). Энергия такой связи минимальна (рис. 61).

Вероятно, концепция гибридизации атомных орбиталей не всем нравится, поэтому рассмотрим другой способ определения формы молекул, состоящих из трех и более атомов.

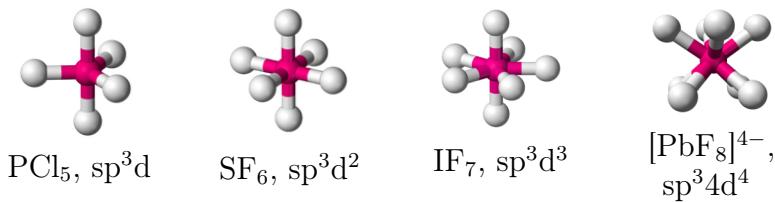


Рис. 60: Различные типы гибридизации с участием  $d$ -орбиталей

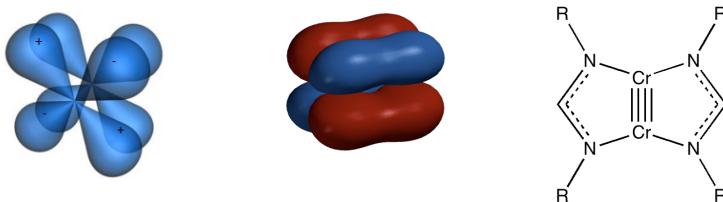


Рис. 61:  $\delta$ -связь

### Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (Гиллеспи)

Некоторые частицы имеют линейное строение:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HC}\equiv\text{N}$ ,  $\text{BCl}_2$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$ . Но большинство молекул и ионов имеют нелинейное строение. По теории Гиллеспи, для достижения стабильности пары валентных электронов должны находиться на максимальном расстоянии друг от друга, что соответствует минимуму межэлектронного отталкивания. Относительное положение  $n$  электронных пар (связей и НЭП), которому соответствует минимум энергии системы, может быть определено следующим образом: каждая связь (простая или кратная) и НЭП представляется в виде точечного отрицательного заряда, расположенного на поверхности сферы, в центре которой

расположен центральный атом.

Для  $n = 2$  отталкивание электронных пар будет минимально, если они расположены на противоположных концах сферы, что соответствует линейной форме молекул. Молекула  $YZ_2$  будет линейной, если все валентные электроны использованы для образования связей (нет НЭП).

Для  $n = 3$  оптимальным является расположение точечных зарядов на поверхности сферы в вершинах равностороннего треугольника. Аналогично, для  $n = 4, 5$  и  $6$  оптимальным является расположение точечных зарядов на поверхности сферы в вершинах тетраэдра, тригональной бипирамиды и октаэдра соответственно. Идеальные углы для основных структурных типов указаны в табл. (КР – координационное число, указывает количество заместителей у центрального атома).

Если вокруг центрального атома располагаются разные заместители, то валентные углы отклоняются от идеальных, значения которых приведены в табл.

Однако не всегда все валентные электроны принимают участие в образовании связей. Структуры Льюиса показывает, что у атома бора в гидриде бора нет НЭП, у атома кислорода в молекуле воды есть две НЭП, а у азота в молекуле аммиака – одна НЭП. Но в межэлектронном отталкивании участвуют как связывающие электронные пары, так и НЭП, поэтому наличие НЭП влияет на геометрию молекул. На рис. 62 приведены формулы Льюиса для молекул воды, аммиака и гидрида бора. В молекуле  $BH_3$  центральный атом окружен тремя парами, а в молекуле  $NH_3$  и  $H_2O$  – четырьмя. Т.е. базовой структурой для  $BH_3$  является плоский треугольник, а для  $NH_3$  и  $H_2O$  – тетраэдр, у которого две или одна вершина заняты НЭП.

Кратные связи характеризуются большей электрон-

Геометрия молекул  $YZ_n$ 

№		КР	Геометрия	Форма	Угол Z-Y-Z	Примеры
1	$YZ_2$	2	линейная		$180^\circ$	$\text{CO}_2$ , $\text{NO}_2^+$ , $\text{BeH}_2$
2	$YZ_2$	2	уголковая		$\neq 180^\circ$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OF}_2$ , $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$
3	$YZ_3$	3	плоскотреугольная		$120^\circ$	$\text{BF}_3$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{SO}_3$
4	$YZ_3$	3	Треугольная пирамида		$<120^\circ$	$\text{NH}_3$ , $\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{PCl}_3$ , $\text{SO}_3^{2-}$
5	$YZ_3$	3	T-образная плоская		$90^\circ$ и $180^\circ$	$\text{ClF}_3$ , $\text{BrF}_3$ , $\text{ICl}_3$
6	$YZ_4$	4	Тетраэдр		$109,5^\circ$	$\text{CH}_4$ , $\text{BH}_4^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{SiH}_4$ , $\text{AlH}_4^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$
7	$YZ_4$	4	плоскоквадратная		$90^\circ$	$\text{ClF}_4^-$ , $\text{ICl}_4^-$
8	$YZ_4$	4	Искаженный тетраэдр		$90^\circ$ и $120^\circ$	$\text{SF}_4$ , $\text{PBr}_4^-$ , $\text{ClF}_4^+$
9	$YZ_5$	5	Квадратная пирамида		различные	$\text{ClF}_5$ , $\text{IF}_5$ , $\text{SF}_5^-$
10	$YZ_5$	5	Тригональная бипирамида		$90^\circ$ и $120^\circ$	$\text{PCl}_5$ , $\text{SnCl}_5^-$
11	$YZ_5$	6	октаэдр		$90^\circ$	$\text{SF}_6$

ной плотностью по сравнению с одинарными, поэтому межэлектронное отталкивание с участием кратных связей сильнее, чем отталкивание между простыми связями. Если в молекуле несколько НЭП, то отталкивание элек-



Рис. 62: Влияние НЭП на форму молекул

тронных пар уменьшается в ряду

**НЭП-НЭП > НЭП-связывающая > связывающая-связывающая**

**Расширение октета.** Полное заполнение восьмиэлектронной оболочки эквивалентно образованию четырех простых (одинарных) связей, однако тяжёлые *p*-элементы III–V периодов способны образовывать соединения, в которых больше восьми электронов в валентной оболочке ( $\text{ICl}_5$ ,  $\text{SF}_4$ ) за счет использования *d*-орбиталей с тем же значение главного квантового числа. Поэтому координационное число у тяжелых атомов может быть больше 4.

### Практическое применение теории Гиллеспи для молекул или ионов, содержащих *p*-электроны

— Нарисуйте структуру Льюиса для частицы, геометрию которой необходимо предсказать, и определите число связей и НЭП в валентной оболочке атома.

— Базовая геометрия определяется числом точечных отрицательных зарядов, которые соответствуют простым, кратным связям и НЭП.

— В тригональной бипирамиде НЭП занимают экваториальное положение, а не аксиальное. Кратные связи

---

также располагаются в экваториальной плоскости.

— В октаэдре две НЭП занимают транс-положения, т.е. максимально удалены друг от друга.

— Изоэлектронные частицы (равные по количеству валентных электронов) имеют одинаковое строение.

### Примеры задач с решениями.

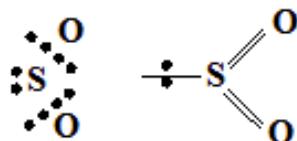
#### Задача 1

Предложите структуру молекулы  $\text{SO}_2$ .

#### Решение.

|| И сера, и кислород имеют по 6 валентных электронов. Нарисуем структуру Льюиса:

Можно выделить 3 точечных отрицательных заряда, два



из которых соответствуют двойным связям сера-кислород, а один – НЭП. Следовательно, базовая структура – плоский треугольник.

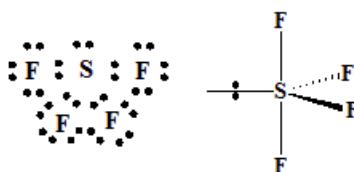
Примечание. Угол  $\text{OSO}$   $119^\circ$ , что немного меньше идеального  $120^\circ$ , из-за «давления» НЭП. ||

**Задача 2**

Предложите структуру молекулы  $\text{SF}_4$ .

**Решение.**

|| У серы 6 валентных электронов, у фтора – 7. Нарисуем структуру Льюиса:



Можно выделить 5 точечных отрицательных зарядов, четыре из которых соответствуют связям сера-фтор, а один – НЭП. Следовательно, базовая структура – треугольная бипирамида, причём НЭП занимает экваториальную позицию. Следовательно молекула  $\text{SF}_4$  имеет форму искаженного тетраэдра (8 в табл.). ||

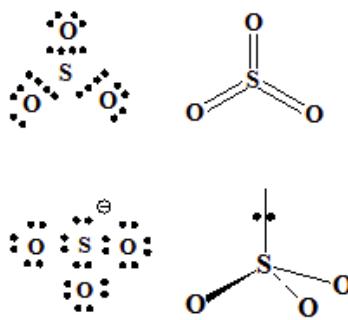
**Задача 3**

Предложите структуры для молекулы  $\text{SO}_3$  и иона  $\text{SO}_3^{2-}$ .

**Решение.**

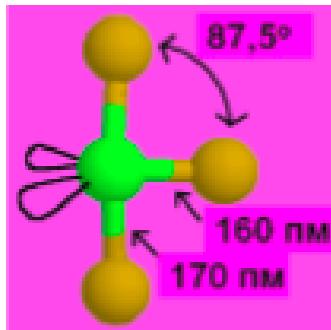
|| Можно выделить 3 точечных отрицательных заряда. Следовательно, базовая структура – плоский треугольник.

Заряд 2– или электронную пару припишем центральному атому серы. Тогда можно выделить 4 точечных отрицательных заряда, и базовой структурой для иона  $\text{SO}_3^{2-}$  является тетраэдр, к одной из вершин которого направлена НЭП (5 в табл.). ||



#### Задача 4

Предложите структуры для молекулы ClF<sub>3</sub>.



#### Решение.

|| У фтора и хлора по 7 валентных электронов. В молекуле ClF<sub>3</sub>. У атома хлор три связи и две НЭП, всего 5 точечных отрицательных заряда, следовательно, базовая структура 10 из табл., причем две НЭП занимают эк-

ваториальные позиции, в результате чего молекула имеет плоскую Т-образную форму. ||

**Задачи для самостоятельного решения.**

1) Приведите примеры трёх неполярных молекул, имеющих полярные ковалентные связи.

2) Известно, что в молекуле  $\text{BF}_3$  расстояние  $r(\text{B}-\text{F}) = 0,130$  нм. В то же время в ионе  $\text{BF}^4$  расстояние  $r(\text{B}-\text{F}) = 0,140$  нм. Объясните этот факт. Изобразите структуры этих частиц. Какой тип гибридизации у центрального атома бора?

3) Структура молекулы аммиака ( $\text{NH}_3$ ) имеет форму:

A) линейную

C) пирамиды

B) правильного тетраэдра

D) плоского треугольника

4) Какое из утверждений для трёх молекул и является ОШИБОЧНЫМ?

A) Каждая из трёх молекул имеет неподелённую пару валентных электронов

C) В каждой молекуле по 3  $\sigma$ -связи

B) Каждая молекула полярная

D) Каждая молекула плоская и треугольная

5) Изобразите структурные формулы для молекул  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$ , обозначьте в ней свободные электронные пары для каждого атома и значения степени окисления для центральных атомов.

- 
- 6) Какую форму имеют частицы: радикал диоксид азота  $\cdot\text{NO}_2$ , нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$ , нитроний-катион  $\text{NO}_2^+$ ? (неспаренный электрон считайте, как один отрицательный точечный заряд).
- 7) Используя теорию Гиллеспи, предскажите форму анионов:  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{ICl}_2^-$ .
- 8) Используя в качестве исходных линейную молекулу  $\text{CO}_2$  и углковую  $\text{SO}_2$ , предскажите, основываясь на принципе изоэлектронности, геометрию следующих молекул и ионов: а)  $\text{NO}_2^+$ ; б)  $\text{NO}_2^-$ ; в)  $\text{O}_3$ ; г)  $\text{CS}_2$ ; д)  $\text{N}_2\text{O}$ ; е)  $\text{NCS}^-$ .
- 9) Предскажите форму следующих молекул; а)  $\text{BF}_3$ ; б)  $\text{PF}_3$ ; в)  $\text{PF}_5$ ; г)  $\text{BBrF}_2$ ; д)  $\text{IF}_5$ ; е)  $\text{ClF}_3$ ; ж)  $\text{H}_2\text{Se}$ ; з)  $\text{BrF}_4$ . Какие из этих молекул полярны?

## 0.9 Комплексные соединения

Комплексные соединения образуются в результате размещения неподелённых электронных пар *лигандов* (лат. *ligare* – связывать) на вакантных электронных орбиталях металла (комплексообразователя). Металл (или его ион) выступает в роли *акцептора*, а *лиганд* – донора электронных пар. В координационном соединении *лиганды координируются ионом металла*, поэтому такая связь называется координационной.

Комплекс представляет собой соединение кислоты Льюиса (центральный атом металла) с основаниями Льюиса (лиганды). Атом в основании Льюиса, который представляет свою электронную пару, называется донорным атомом.

Катион может образовывать комплексы с нейтральными молекулами, например  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  или  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ , и с отрицательно заряженными ионами, например,  $[CuCl_4]^{2-}$ . Атомы тоже могут образовывать комплексные соединения, например  $Ni(CO)_4$ .

Примерами комплексных соединений могут быть ионы (гексаакваалюминий  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , диамминсеребро (I)  $[Ag(NH_3)^2]^+$ ) и нейтральные частицы (тетракарбонил никеля  $Ni(CO)_4$ , пентакарбонил железа  $Fe(CO)_5$ ). В формуле комплексного иона на первом месте записывают символ комплексообразователя, за ним следуют анионные лиганды, а затем нейтральные лиганды, например  $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ . Формулу комплексного иона заключают в квадратные скобки.

Комплексные соединения многих металлов (в частности, аквакомплексы) имеют красивую окраску (рис. 63). Комплексные соединения особенно щедро представлены в химии *d*-элементов, так как именно эти металлы об-

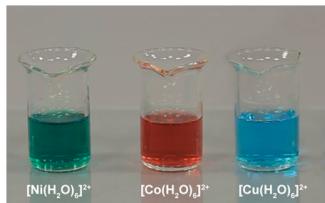


Рис. 63: Аквакомплексы

разуют многочисленные и разнообразные координационные соединения, например,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  или  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . В представленных структурных формулах левая показывает стереохимию комплексов (комплекс никеля имеет октаэдрическое строение, платины плоскоквадратное), а правая природу связи между лигандами и центральным атомом. Между нейтральным лигандом и ионом металла связь показывают стрелкой, а между анионным лигандом и ионом металла линией.

Впервые существование комплексов заметил Альфред Вернер (*Швейцария, 1913г. Нобелевская премия по химии*) и предложил основные принципы геометрического строения комплексных соединений. А.Вернер обобщил экспериментальные результаты по оптической и геометрической изомерии, данные по электропроводности и химическим свойствам в работе, которая является эффективного и творческого использования массива физических и химических данных.

Образуется внутренняя сфера комплексного соединения, а три атома хлора присутствуют в виде свободных ионов. Другие члены этой группы комплексов кобальта представлены в таблице. В каждом ион кобальта находится в октаэдрическом окружении, причем непосредственно с ионом металла связаны один или два хлорид-иона.

Исследуя подобные вещества, А.Вернер сделал вывод,



Рис. 64: А. Вернер

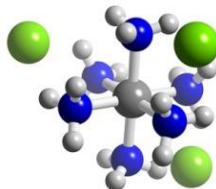


Рис. 65: Внешний вид и структура  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

что к комплексным относятся соединения, не показывающие в растворах всех свойств исходных для них частиц первого порядка. При этом «атомы в координационном соединении могут проявлять не только главную, но побочную валентность; в комплексном ионе имеется центральный атом, вокруг которого располагаются координированные им ионы и/или молекулы, называемые лигандами».

Каждый комплекс характеризуется такими понятиями, как центральное ядро, внутренняя и внешняя сферы. **Координационное число (КЧ)** – это число атомов, координированных центральным атомом или ионом.

Брутто-формула	Цвет	Ко ли чес тво ио но в	Сво бо дн ых ио нов $\text{Cl}^-$	Современная формула	Структурная формула
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Оранжевый	4	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	пурпурный	3	2	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Зеленый	2	1	<i>cis</i> - $[\text{Co Cl}_2 (\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$	
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	фиолетовый	2	1	<i>транс</i> - $[\text{Co Cl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$	

Рис. 66: Табл. Свойства некоторых аммонийных комплексов кобальта (III)

Заряд, остающийся на центральном атоме или ионе при удалении лигандов вместе с их НЭП, характеризует степень окисления (СО) металла в комплексе. Например, для комплексов, приведенных в таблице, КЧ = 6, а СО = +3.

**Координационное число центрального атома не связано с его степенью окисления.**

Координационное число зависит от трёх факторов:

- размера центрального атома;
- взаимодействия между лигандами;
- электронных взаимодействий.

Комpleксы, содержащие большие по размеры атомы элементов пятого и шестого периодов, имеют большие КЧ. Объёмные лиганды, как правило, приводят к низким значениям КЧ.

Координационное число в комплексах с анионными лигандами обычно меньше, чем в комплексах с молекулярными лигандами, так как заряженные частицы испытывают электростатическое отталкивание и нуждаются

в большем объёме. Так, в аквакомплексах и аммиакатах  $\text{Ni}^{2+}$  КЧ= 6, а хлоро- или цианокомплексах КЧ= 4. Отметим, что нет однозначной зависимостью между зарядом лиганда и прочностью комплекса.

**Номенклатура.** Формула комплекса, независимо от его заряда, записывается в квадратных скобках (хотя нейтральные комплексы часто записывают без скобок:  $\text{Fe}(\text{CO})^5$  пентакарбонилжелезо). Сначала записывают ион металла, затем лиганды катионы (если они есть), нейтральные лиганды и анионные лиганды, например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ .

В названии комплекса сначала указываются лиганды в следующем порядке: анионы, нейтральные молекулы, катионы (обратите внимание, в формулах обратный порядок). Затем следует название центрального атома с указанием его степени окисления, например, гексаамминcobальт(III)-ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . Число одинаковых лигандов указывается префиксами ди, три, тетра, пента, гекса. Если присутствуют несколько разных лигандов, они перечисляются в алфавитном порядке (префиксы не изменяют этот порядок), например, дихлоротетрааквахром(III)-ион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ . Для названия анионного комплекса к названию металла добавляется суффикс -ат, например, гексацианоферрат(II).

Лиганд	Пример	Название комплекса
CO	карбонил	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ тетракарбонилникель
$\text{H}_2\text{O}$	аква	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Гексааквахром (III)-ион
$\text{NH}_3$	аммин	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ Тетраамминмедь (II)-ион
$\text{Cl}^-$	хлоро	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$ Тетрахлорокупрат(II)-ион
$\text{OH}^-$	гидроксо	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ Тетрагидроксоцинат-ион
$\text{NO}^-$	нитрозо	
$\text{CN}^-$	циано	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Гексацианоферрат (III)-ион
$\text{NO}_2^-$	нитро	$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ Гексанитрокобальтат(III)-ион
$\text{NCS}^-$	тиоцианато	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ Гексатиоцианатоферрат(III) -ион

Рис. 67: Таблица. Название некоторых комплексных ионов

---

## Лиганды

Лиганд, который занимает только одну позицию в координационной сфере, называется **монодентантным**, например,  $\text{NH}_3$  или  $\text{CN}^-$ .

**Полидентатные лиганды** («многозубые») могут образовывать более одной связи. Например, оксалат-ион ( $\text{ox}$ ) и этилендиамин ( $\text{en}$ ) **бидентатные лиганды**.

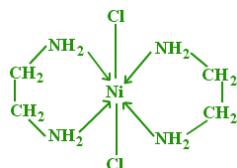


Рис. 68: Этилендиамин ( $\text{en}$ )

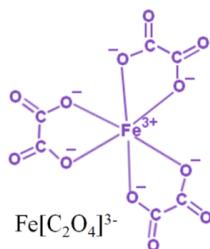


Рис. 69: Оксалат

Две координационные связи, образованные каждым «зубом», напоминают клешни краба (греч. *chele* - клешня); такие соединения называют хелатными или хелатами. Биологически важные аминокислоты могут образовывать хелаты. В полидентатном лиганде этилендиаминтетраацетате (ЭДТА), имеются НЭП на четырех атомах кислорода и двух атомах азота. ЭДТА может образовать

6 координационных связей, и его комплексы очень устойчивы. В ДТПА таких "зубов" 8.

ЭДТА используют в комплексонометрическом титровании для определения в растворе ионов некоторых металлов (цинка, кальция, магния и др.).

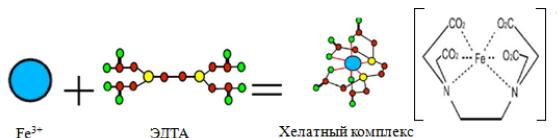


Рис. 70: Комплексы ЭДТА

### Задача 1

Жёсткость воды обусловлена наличием ионов кальция и магния. Оба эти иона образуют прочные комплексы с ЭДТА.

#### Решение.

|| К 200 мл водопроводной воды добавлен щелочной буферный раствор и несколько капель эриохрома черного Т. Цвет комплексного иона с индикатора с определяемым ионом в начале титрования красный. По мере добавления ЭДТА определяемый ион начинает связываться в комплекс с титрантом, и в конце титрования появляется синяя окраска.



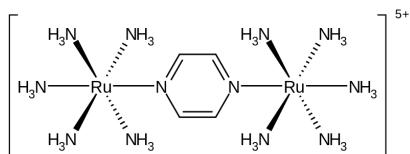
Для титрования потребовалось 3,50 мл раствора ЭДТА концентрации 0,100 моль/л. Найдите концентрацию ионов кальция и магния, исходя из того, что формулы комплексов таковы  $\text{Ca}(\text{ЭДТА})$  и  $\text{Mg}(\text{ЭДТА})$ .

$$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \text{ (вода средней жесткости, 3,5 оЖ)}$$

**Ответ:**  $1,75 \cdot 10^{-3}$  моль/л. ||

---

Если полидентатный лиганд присоединен к разным центрам, то это **мостиковый лиганд**.



**Темплатный эффект.** Ионы переходных металлов, например  $\text{Ni}^{2+}$ , можно использовать для того чтобы собрать вместе группу лигандов, которые затем претерпевают реакцию конденсации друг с другом и образуют макроциклические лиганды. Это явление, называемое темплатным эффектом, можно использовать для синтеза макроциклических лигандов. Темплатный синтез начинается с координации ионом металла лигандов, например четырёх молекул о-дицианобензола, которые затем реагируют друг с другом, образуя плоский квадратный комплекс.

Темплатный эффект может быть обусловлен кинетическими или термодинамическими факторами. Скорость реакции может возрастать вследствие сближения молекул лигандов или возникновения благоприятных электронных эффектов, либо из-за исключительной термодинамической устойчивости макроцикла. Темплатный синтез лежит в основе получения многих супрамолекул (молекулярных машин).

При темплатном синтезе макроциклических лигандов используется темплатный эффект, заключающийся в образовании макроциклических лигандов из меньших по размеру лигандов, связанных с центральным атомом металла.

## Стереохимия. Модель Кеперта

Пространственное расположение связей между лигандами и центральным атомом зависит от свойств используемых им атомных орбиталей. Модель Кеперта позволяет предсказывать форму комплекса, исходя из предположения, что лиганды являются точечными зарядами, которые отталкиваются друг от друга. Донорные атомы располагаются по вершинам полиэдра, в центре которого находится ион металла. Основные структурные типы основаны на:

- линейном расположении – для двух донорных атомов;
- тригональном плоском расположении – для трёх донорных атомов;
- тетраэдрическом (*или плоскоквадратном*) расположении – для четырёх донорных атомов;
- тригонально-бипирамидальном (*или квадратно-пирамидальном*) – для пяти донорных атомов;
- октаэдрическом расположении – для шести донорных атомов

Например, ион диамминсеребра имеет линейную структуру, карбонил кобальта – тетраэдрическую, карбонил железа – тригональной бипирамиды, а карбонил хрома – октаэдра. Двухкоординационные комплексы известны для металлов с электронной конфигурацией  $d^{10}$ , например  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^+$ , например  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (который применяют для извлечения золота из руд).

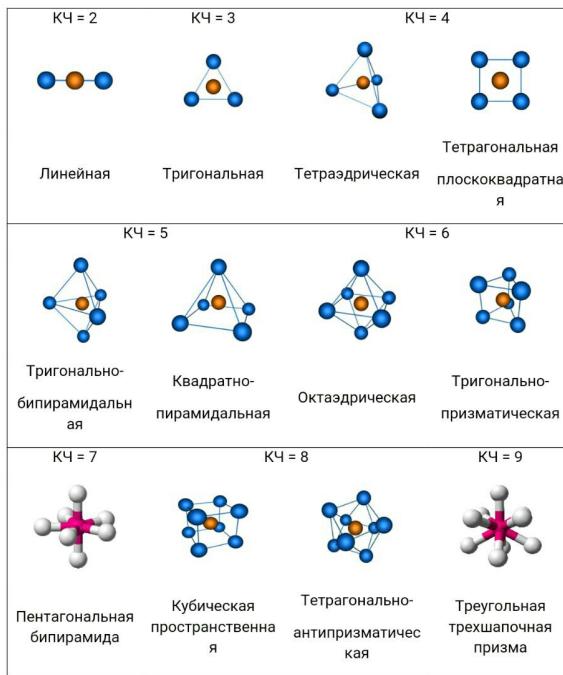
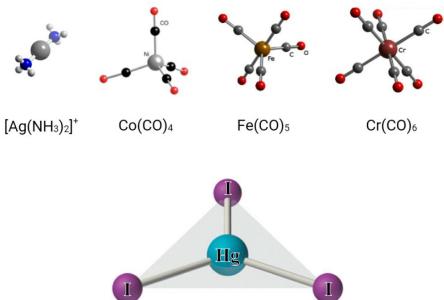


Рис. 71: Пространственное расположение связей. Формы комплексных ионов

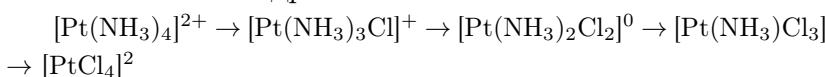
$\text{КЧ} = 3$  встречается крайне редко. Комплексы известны для металлов с электронной конфигурацией  $d^{10}$ . Достоверным примером тройной координации является ион  $[\text{HgI}_3]^-$ .

Известно огромное число комплексов с  $\text{КЧ} = 4$ . Тетраэдрические комплексы устойчивей, чем комплексы с более высокими КЧ, если центральный атом имеет небольшой радиус, а лиганды сравнительно крупные ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ), например  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ . Тетраэдрические комплексы образуются преимущественно для непереходных металлов, таких как  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ , и  $d^{10}$  ионов, таких как  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ . Они характерны также для первого ряда переходных метал-



лов ( $3d$ ), например  $[\text{FeCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{FeCl}_4]^-$ .

Плоскоквадратные комплексы достаточно обычны для второго и третьего рядов переходных металлов ( $4d$ ) и ( $5d$ ) с электронной конфигурацией  $d^8$ . ( $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ), а также обнаружаются для  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Интересно, что для  $\text{Pt(II)}$  получены комплексные соединения разных видов, причем во всех случаях геометрическая конфигурация комплексов плоскоквадратная:



Координационное число 5 встречается редко (например, упоминавшийся пентакарбонил железа).

Координационное число 6 является наиболее распространенным для центрального атома с электронной конфигурацией от  $d^0$  до  $d^9$ :  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $d^0$ ),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $d^3$ ),  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $d^5$ ),  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  ( $d^6$ ). Практически все шестикоординационные комплексы являются октаэдрическими. Более крупные атомы или ионы в особенности  $f$ -элементов, образуют комплексы с высокими координационными числами, причем число 9 наиболее характерно для комплексов  $f$ -элементов (рис. 72).

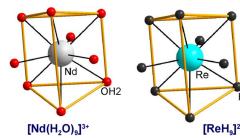


Рис. 72: Координационное число 9; тригональная призма с тремя шапками

## Изомерия

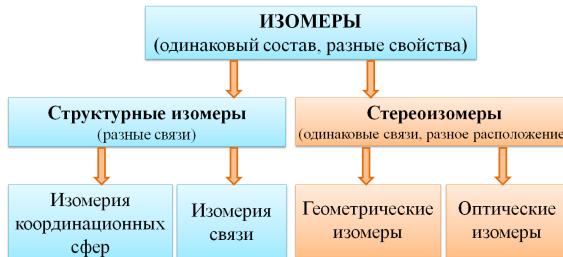


Рис. 73

А. Вернер изучил комплексы Pt(II) с КЧ = 4, которые образуются при взаимодействии хлорида платины (II) с  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ . Для комплекса с формулой  $\text{ML}_2\text{X}_2$  при тетраэдрической конфигурации возможен только один изомер, и два изомера, если он плоскоквадратный. Так как А. Вернеру удалось выделить два неэлектролита состава  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , то он сделал вывод, что комплексы не могут быть тетраэдрическими. Комpleксы со смежными одинаковыми лигандами называют *цис*-изомером, а комплекс с одинаковыми лигандами на концах диагонали квадрата – *транс*-изомером.

Такой вид изомерии называют геометрической. Геометрическая изомерия представляет не только академи-

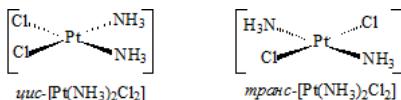


Рис. 74

ческий интерес. Комплексы платины применяют при лечении онкологических заболеваний, и установлено, что только *цис*-комpleксы Pt(II) эффективны, так как образуют связи с азотистыми основаниями ДНК в течение длительного времени. Механизм действия *цис*-комплексов Pt(II) объясняют образованием спивок между соседними парами оснований гуанина в ДНК, что приводит к угнетению синтеза нуклеиновых кислот и гибели раковых клеток.

Плоскоквадратный комплекс *цис*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  (цис-платин) является противоопухолевым лекарством.

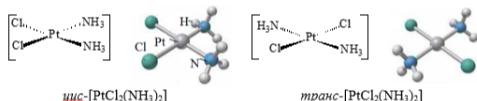


Рис. 75

Однако он оказывает побочные эффекты (тошнота, повреждение почек). Другим лекарством, тоже клинически активным, но менее токсичным, является карбоплатин, который стал применяться в клинической практике с 2004 г.

**Изомерия координационных сфер.** Например, комплексная соль  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$  имеет 4 изомера:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  Серо-синий

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Светло-зеленый

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Зеленый (*цис*- и *транс*-формы)

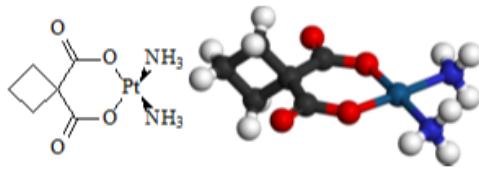


Рис. 76

**Оптическая изомерия.** Трехмерные октаэдрические комплексы демонстрируют намного большее разнообразие изомеров, чем плоские квадратные комплексы. Они могут проявлять как геометрическую, так и оптическую изомерию. Октаэдрические комплексы состава  $[MX_4Y_2]$  существуют в виде геометрических *цис*- и *транс*- изомеров.

Октаэдрические комплексы состава  $[MX_3Y_3]$  существуют в виде геометрических *ос-* (по три лиганда лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях) и *гран-* изомеров (по три лиганда лежат в параллельных плоскостях).

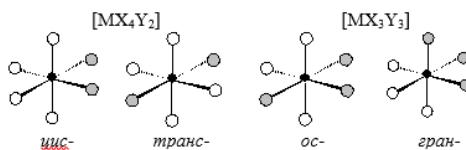
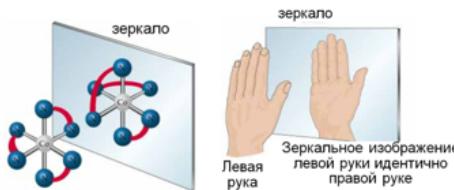


Рис. 77

**Хиральные изомеры (энантиомеры)** не совпадают со своим зеркальным отражением. В таких изомерах порядок связи атомов одинаков, но они по-разному расположены в пространстве. Энантиомеры часто возникают при участии хелатных лигандов

Энантиомеры проявляют оптическую активность, т.е. проявляют способность вращать плоскость поляризован-


 Рис. 78: Зеркальные изомеры  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 

НОГО света

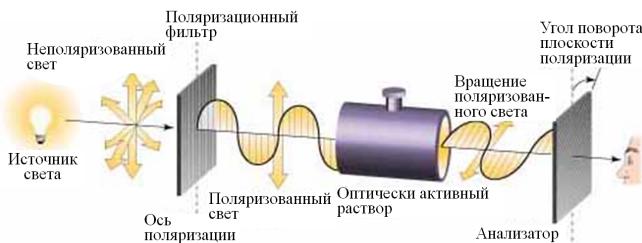


Рис. 79: Схема установки для определения угла поворота плоскости поляризованного света

**Геометрическая изомерия.** Водные растворы, содержащие ионы хрома (III), имеют сине-фиолетовую окраску за счет наличия в них  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Молекулы воды могут заменяться другими лигандами, если при этом образуются более прочные комплексы. В растворах аммиака его молекулы вытесняют молекулы воды образуя  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

**Изомерия связи.** Лиганд, содержащий несколько различных донорных атомов называется амбидентным. Примеры таких лигандов:  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{NCS}^-$ .

## Окраска

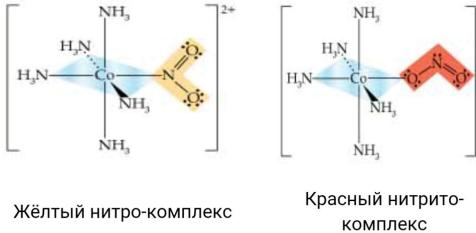


Рис. 80: Изомерные комплексы с амбидентным лигандом

Рассмотрим геометрические свойства  $d$ -орбиталей. При значении главного квантового числа  $n = 3$ , побочное квантовое число  $l$  может принимать значения 0; 1 и 2, а для  $l = 2$  ( $d$ -орбитали) существует пять возможных значений  $m_l$ : 2; 1; 0; 1 и 2. Как и  $p$ -орбитали,  $d$  орбитали обладают направленностью, причем  $d_{z^2}$ -орбиталь можно представить как линейную комбинацию гипотетических орбиталей  $d_{z^2-x^2}$  и  $d_{z^2-y^2}$ .

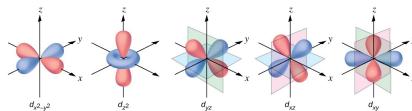


Рис. 81: Форма и взаимное расположение  $d$ -орбиталей

В атоме (или свободном ионе в газовой фазе) переходного металла пять  $d$  орбиталей являются *вырожденными*, т.е. имеют одинаковое энергетическое состояние. В комплексном ионе вырождение снимается,  $d$  орбитали отличаются по энергии из-за различия в перекрывании с орбиталями лигандов.

Для объяснения снятия вырождения, а также объяснения окраски и магнитных свойств кристаллов гидратированных солей  $d$ -металлов была предложена теория

кристаллического поля лигандов (ТКП), согласно которой между катионом металла и электронами лиганда возникает взаимодействие. Эта концепция была предложена для описания состояния центральных ионов в кристаллах.

Рассмотрим теорию кристаллического поля относительно октаэдрических комплексов  $[ML_6]^{n+}$ . Такой комплекс можно представить как положительно заряженный ион металла в окружении. Шесть лигандов помещают на декартовы оси координат. Лиганда сильно взаимодействуют с центральным ионом металла.

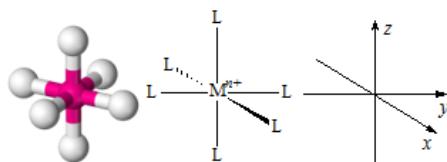


Рис. 82: Октаэдрический комплекс

Однако, существует более слабый вторичный эффект, возникающий из-за того, что электроны, находящиеся на различных  $d$ -орбиталях, по-разному взаимодействуют с лигандами. Если бы электростатическое поле лигандов (называемое кристаллическим полем) было сферическим, то все  $d$ -электроны иона металла дестабилизировались бы в равной степени. Но это не так. Относительно некоторых  $d$ -орбиталей электроны лиганда расположены ближе, относительно других дальше. Вследствие отталкивания одинаковых зарядов энергия тех  $d$ -электронов, которые ближе к лигандам, становится выше, чем у более удаленных. Так,  $d_{z^2}$ -орбиталь направлена прямо на два аксиальных лиганда, а орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  направлена прямо на четыре экваториальных лиганда. Оси остальных

трех орбиталей  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  располагаются между осьми декартовых координат (между лигандами). Находясь в октаэдрическом кристаллическом поле  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  электроны испытывают большее отталкивание, нежели электроны, занимающие  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  орбитали. Поэтому 5d-орбиталей разбиваются на две группы:  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  образуют группу с большей энергией, а  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  орбитали образуют группу с меньшей энергией. Этот феномен называется *расщеплением энергетических уровней в кристаллическом поле*. Неравноценные группы d-орбиталей называют  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -, каждая из этих групп дважды и трижды вырождена соответственно. Разность энергий между  $e_g$ - и  $t_{2g}$ - орбиталями называют **параметром расщепления полем лигандов**  $\Delta_{\text{окт}}$  (*дельта октаэдрическое*).

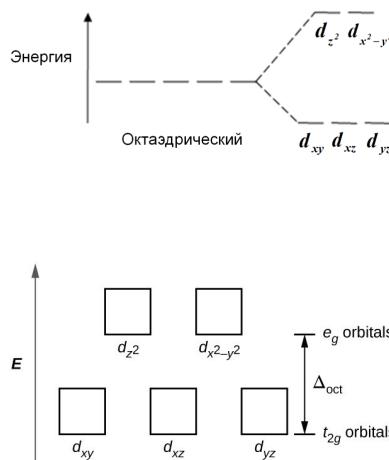


Рис. 83: Схема расщепления уровней энергии d-орбиталей

Простейшим свойством, которое можно объяснить на основе теории кристаллического поля, является спектр

поглощения комплекса. В октаэдрическом комплексе *d*-орбитали металла можно рассматривать как наборы  $e_g$ - и  $t_{2g}$ - орбиталей, разница энергии которых невелика по значению, поэтому для перехода с одной орбитали на другую достаточно энергии фотонов из видимой части спектра. Теория кристаллического поля, разработанная для кристаллов, применима и для комплексов в растворе. Энергия расщепления  $\Delta_{\text{окт}}$  зависит как от природы лиганда, так и от комплексообразователя.

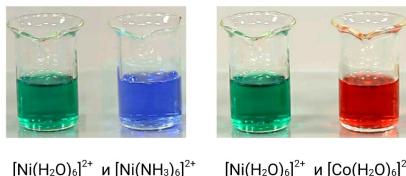


Рис. 84: Влияние природы лиганда и комплексообразователя на цвет комплекса

**Спектрохимический ряд. Лиганды сильного и слабого поля.** Дельта октаэдрическое является мерой электростатического взаимодействия между точечными зарядами лигандов и *d* электронами центрального иона. Некоторые лиганды вызывают большее энергетическое расщепление между  $e_g$ - и  $t_{2g}$ - подуровнями, чем другие. Лиганды, вызывающие большое расщепление, называются лигандами сильного поля, например  $\text{CN}^-$ . Лиганды слабого поля (например,  $\text{I}^-$ ) приводят к меньшему расщеплению *d*-орбиталей. В спектрохимическом ряду лиганды (по усилению способности расщеплять *d* подуровень) располагаются следующим образом (от этилендиамин,  $\text{PR}_3$  триалкилфосфин).

Расщепление *d*-орбиталей в кристаллическом комплексе приводит к пониманию, почему в подобных комплексах

сах возникает окраска. При поглощении энергии электроны могут переходить с одной  $d$ -орбитали на другую. Для большинства комплексов переходных металлов частота поглощаемого при этих переходах света соответствует видимой области спектра, и ионы в результате приобретают ту или иную окраску. Цвет ее является дополнительным по отношению к поглощенным лучам. Ион  $\text{Sc}^{3+}$  бесцветен, так как не имеет  $d$  электронов. В ионах  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$ , имеющих 10  $d$ -электронов  $d-d$  переходы невозможны, и эти ионы тоже бесцветны.

Различные лиганды по-разному воздействуют на энергетические  $d$ -уровни:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  голубого цвета, в то время как  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  имеет ярко-синюю интенсивную окраску.

Поглощаемая длина волны, нм	Цвет (поглощения)	Дополнительный цвет
400-435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Голубой	Оранжевый
490-500	Зелено-голубой	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-610	Оранжевый	Голубой
610-750	Красный	Зелено-голубой

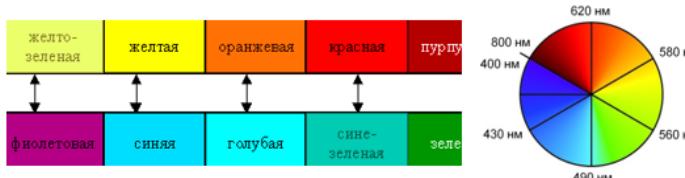


Рис. 85: Дополнительные цвета

Величина разности энергии между уровнями  $e_{g^-}$  и  $t_{2g^-}$  влияет на значение длины волны  $\lambda$  поглощаемого све-

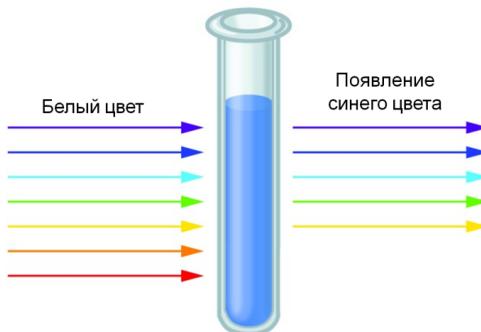


Рис. 86: Возникновение синей окраски при поглощении красного цвета

та, Чем больше дельта октаэдрическое, тем короче длина волны:

$$E \sim \frac{1}{\lambda}.$$

Например, ион  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  поглощает свет с длиной волны 510 нм,  $[\text{TiCl}_6]^{3-}$  780 нм,  $[\text{TiBr}_6]^{3-}$  850 нм.

### Магнитные измерения

**Низко- и высокоспиновые конфигурации.** В октаэдрическом комплексе  $d$  электроны в зависимости от типа лиганда могут располагаться по-разному для одного и того же иона металла. Большое количество неспаренных электронов приводит к высокоспиновому состоянию и появлению парамагнитных свойств, а отсутствие неспаренных электронов к низкоспиновому состоянию и появлению диамагнитных свойств. Какую конфигурацию, высоко- или низкоспиновую, будет иметь ион металла зависит от соотношения энергии спаривания спинов электронов и окт. У ионов металлов с конфигурациями  $d_1$ ,  $d_2$

и  $d_3$  электроны могут располагаться только одним образом на  $t_{2g^-}$  подуровне. Например, ион  $\text{Ti}^{3+}$  в октаэдрическом комплексе имеет конфигурацию, показанную на рисунке. В октаэдрическом поле  $3d$ -подуровень расщепляется и единственный  $d$ -электрон занимает подуровень с минимальной энергией  $t_{2g^-}$ . Никакая иная конфигурация в основном невозбужденном состоянии невозможна.

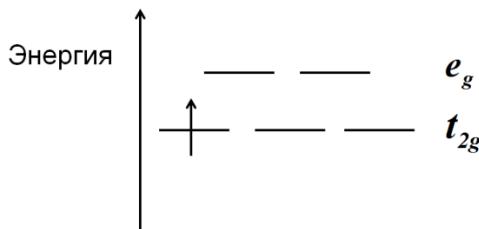


Рис. 87: Электронная конфигурация иона  $\text{Ti}^{3+}$

Для ионов с электронными конфигурациями  $d_4$ ,  $d_5$ ,  $d_6$  и  $d_7$  картина несколько усложняется. При взаимодействии иона металла с лигандами слабого поля, энергия расщепления меньше энергии спаривания, и образуются так называемые высокоспиновые комплексы, более энергетически выгодные.

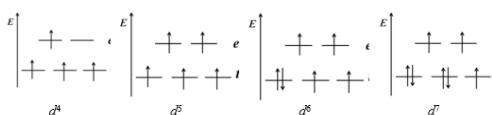


Рис. 88: Высокоспиновые комплексы (лиганды слабого поля)

В присутствии лигантов сильного поля энергия расщепления выше энергии спаривания, поэтому электроны

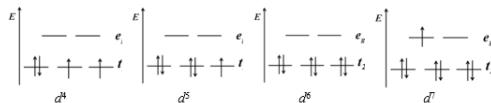


Рис. 89: Низкоспиновые комплексы (лиганды сильного поля)

спариваются и занимают парами низлежащие  $t_{2g}$ -орбитали. При этом получаются низкоспиновые комплексы.

Таким образом, лиганда сильного поля, вызывающие большое расщепление  $d$ -орбиталей способствуют образованию низкоспиновой конфигурации, а лиганда слабого поля образованию высокоспиновой конфигурации. Так, низкоспиновый  $d_4$  ион  $Cr^{2+}$  имеет два неспаренных электрона, а высокоспиновый  $d_6$  ион  $Fe^{2+}$  не имеет неспаренных электрона, а в высокоспиновом комплексе  $4$  неспаренных электрона.

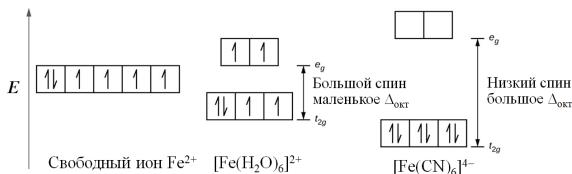


Рис. 90: Высоко-и низкоспиновый комплекс  $Fe^{3+}$

Однако, на основе этих чрезвычайно логичных теоретических размышлений нельзя однозначно предсказать, какая конфигурация возникнет практически. Окончательный ответ на этот вопрос может дать только экспериментальное определение магнитных свойств комплексов методом Гуи по изменению кажущегося веса.

Диамагнитные комплексы (отсутствуют неспаренные электроны) выталкиваются из магнитного поля. Пара-

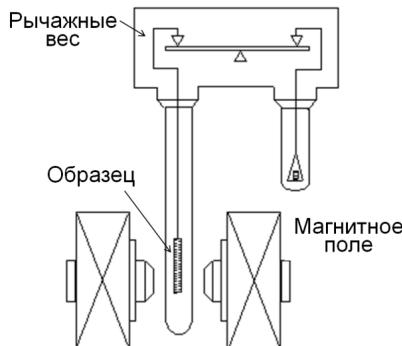


Рис. 91: Схематическое изображение весов Гуи

магнитные комплексы втягиваются в магнитное поле. Ка-  
жущееся увеличение веса определяется суммарным эф-  
фектом от вклада парамагнитной составляющей всех неспа-  
ренных электронов и диамагнитной составляющей, кото-  
рая характерная для всех веществ. Если есть неспарен-  
ные электроны, вклад парамагнитной составляющей зна-  
чительно больше, чем диамагнитной.

Спиновый магнитный момент  $\mu$  (в магнетонах Бора,  $\mu_B$ ) комплекса с числом неспаренных электронов  $N$  мож-  
но рассчитать по формуле

$$\mu = \sqrt{N(N+2)}$$

Магнитные измерения можно использовать, чтобы отли-  
чить низкоспиновые комплексы от высокоспиновых, на-  
пример, в  $d^6$ -комплексах высокоспиновую  $t_{2g}^4 e_g^2$  с четырь-  
мя неспаренными электронами от низкоспиновой конфи-  
гурации  $t_{2g}^6$ .

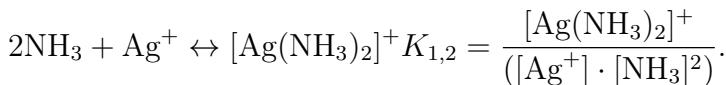
Рассчитаем спиновые магнитные моменты для некото-  
рых центральных ионов и сравним их с определёнными  
экспериментально:

Ион	Ti <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
<i>N</i>	1	2	3	4	5
μрасч., μ <sub>B</sub>	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92
μэксп., μ <sub>B</sub>	1,7-1,8	2,7-2,9	3,8	4,8-4,9	6,3

Рис. 92: Рассчитанные спиновые магнитные моменты

### Термодинамика. Константы устойчивости

Образование комплексного иона – равновесная реакция. Устойчивость комплексных ионов характеризуется константой устойчивости. Например, константа устойчивости комплекса  $[Ag(NH_3)_2]^+$  <sub>1,2</sub> =  $1.70 \cdot 10^7$  характеризует равновесие



### Хелатный эффект

При сравнении констант устойчивости для бидентатного хелатного лиганда (например, еп) с величиной соответствующего диамминного комплекса оказывается, что первая величина значительно больше (на 2-3 порядка). В обоих случаях образуется связь MeN, тем не менее, образование хелата более благоприятно. Хелатный эффект представляет собой большую устойчивость хелатных комплексов по сравнению с нехелатными аналогами. Одно из объяснений хелатного эффекта – общее увеличение энтропии системы за счет увеличения числа независимых молекул (ионов) в растворе.

Хелатный эффект имеет большое практическое значение. Для комплексонометрического титрования в аналитической химии применяют реагенты, которые являются

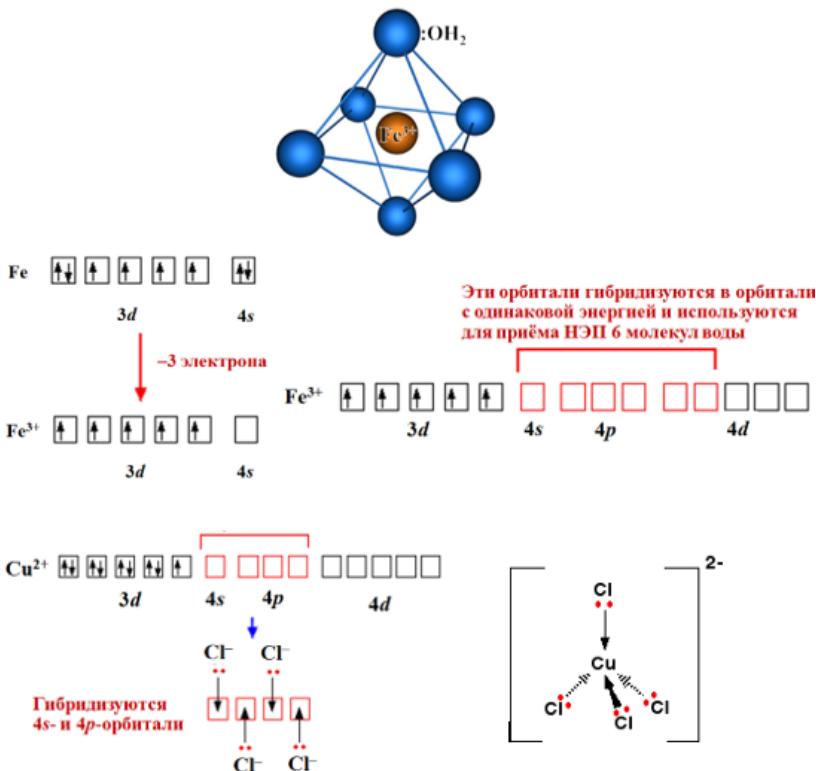
---

полидентатными лигандами (как ЭДТА). Большинство лигандов в биохимии являются хелатными.

Если экспериментальные величины констант устойчивости комплексов находятся в диапазоне от  $10^{12}$  до  $10^{25}$ , то это указывает на хелатный эффект.

Хелатный эффект проявляется в большей устойчивости комплексов, содержащих полидентатные лиганды, по сравнению с комплексами, содержащими эквивалентное количество аналогичных монодентатных лигандов.

Модель гибридизации атомных орбиталей для объяснения формы комплексных ионов



---

## 0.10 Супрамолекулы

В 2016 г. лауреатами Нобелевской премии по химии стали Жан-Пьер Соваж, Фрэзер Стоддарт и Бернард Феринга за синтез и исследование молекулярных машин, которые открыли новые горизонты супрамолекулярной химии.

В пресс-релизе Нобелевского комитета указывается, что такие **молекулярные машины, скорее всего, будут использованы в будущем для разработки новых материалов, сенсоров и энергосберегающих систем**. По мнению самих ученых, их работу можно будет использовать в медицине, в частности, для запуска в организм человека микророботов с различными задачами.



Рис. 93: Ж.-П. Соваж, Ф. Стоддарт и Б. Феринга

Основоположником супрамолекулярной химии (и автором этого термина) является французский химик Жан-Мари Лен. А как возникла эта область – химия супермолекул?

В 1960-х гг. американский химик Ч. Педерсен случайно (в попытке создать ингибитор автоокисления машинного масла) синтезировал макроциклический простой эфир, структура которого по форме напоминала корону.

Впоследствии Ч. Педерсен синтезировал более 60 макроциклических полиэфиров с числом кислородных ато-

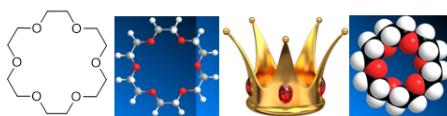
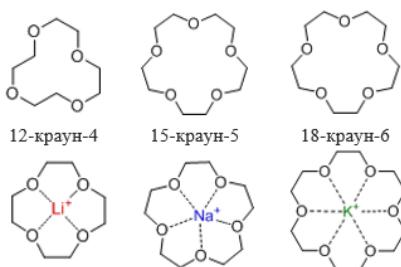


Рис. 94: Структура 18-крауна-4

мов от 4 до 20. Он обнаружил, что краун-эфиры образуют с катионами щелочных и щелочноземельных металлов прочные комплексы, которые можно выделить в кристаллическом виде. Варьируя размеры цикла, он установил, что крауны способны селективно удерживать только катионы подходящего размера благодаря электростатическому взаимодействию с атомами кислорода. Эти комплексы в отличие от солей металлов растворяются в органических растворителях (т.е. липофильны), причем катион увлекает за собой гидрофильный анион в виде ионной пары. Это свойство позволило применять крауны в качестве катализаторов фазового переноса в межфазном катализе (например, в бензole растворяется комплекс  $\text{KMnO}_4$ -краун-6, образуя т. н. пурпурный бензол). Липофильность комплексов позволяет им проникать и через клеточные мембранны.



Аналогичные системы существуют в живой природе. Так антибиотик валиномицин селективно удерживает ио-

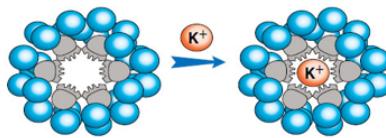


Рис. 95: Образование комплекса «гость-хозяин»

ны калия, этот комплекс может служить транспортный контейнером для ионов калия (ионофором) и переносить их через межклеточные мембранны.

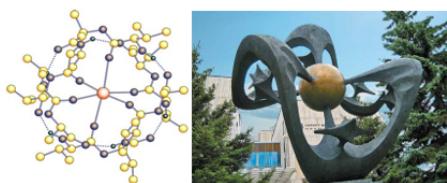


Рис. 96: Комплекс калий-валиномицин; справа скульптура комплекса перед главным входом в Институт биоорганической химии РАН

С открытием ионофоров стала реальной возможность регулирования ионных потоков в живых системах. Свойство мембран валиномицина селективно удерживать ионы калия нашло применение в калий-селективных электродах.

В природе немало других примеров макроциклических молекул, в центре которых находится ион того или ионного металла: молекулы гемоглобина, хлорофилла, витамина  $B_{12}$ . Идея макроциклического комплексообразования буквально витала в воздухе.

Поиску молекул ионофоров посвятил свои исследования Жан Мари Лен. В 1969 г. он получил первый трёх-

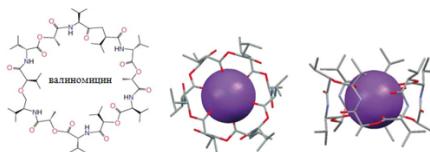


Рис. 97: Валиномицин. Комплекс с  $K^+$  (вид сверху и сбоку)

мерный ионофор аминоэфир, который прочно связывал ионы калия. Новому соединению, которое надежно погрело в своей чаше ионы калия, он дал мрачноватое название криптанд (крипта – подземное помещение в храмах для погребения мощей святых и мучеников, от др.-греч. *κρυπτη* подземный ход, тайник). Комплексы с криптандами называются криптаты.

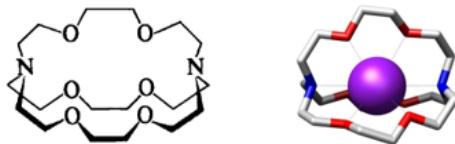


Рис. 98: Криптанд и криптат калия

Узловыми атомами в криптандах могут быть азот или углерод. Криптанды, как и крауны образуют чрезвычайно прочные комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, в которых ион надежно экранирован от растворителя и противоионов. С помощью криптандов были получены такие удивительные соединения, как алкалиды, содержащие анионы щелочных металлов:  $[Na(2.2.2-crypt)]^+ Na^-$ .

Д. Крам обратил внимание на существенный недостаток краун-эфиров и криптандов: эфирные цепочки «ском-

---

каны», полости недостаточно расправлены для приёма иона-гостя. Поэтому при вхождении катиона внутрь полости необходимы энергетические затраты на ее выравнивание. Д. Крам поставил своей целью синтез «молекул-контейнеров» с заранее организованной структурой. Он синтезировал сферанды – жесткие молекулярные чаши, стенки которых выложены бензольными кольцами, а углубление для иона-гостя – атомами кислорода. У чаши даже есть ножки – метильные группы.

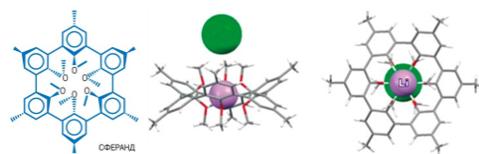


Рис. 99: Структура сферанда и комплекс К-сферанд

Такие соединения образуют гораздо более прочные комплексы с катионами щелочных металлов нежели крауны и криптанды.

Кавитанды (куркубитурилы) – макроциклы, имеющие форму бочонка с карбонильными атомами кислорода в плоскости оснований (порталами). Простота синтеза, термическая устойчивость (до 400 °C) и уникальное строение делают кавитанды важнейшими объектами супрамолекулярной химии. В чаше кавитанда могут попадать и удерживаться не только катионы металлов, но и небольшие нейтральные молекулы (метиленхлорид, ацетонитрил, сернистый ангидрид, кавитанды меньшего размера).

Взаимодействие гость-хозяин иллюстрирует рис. 101, где маленький «гость» поглощается крупным «хозяином», размер полости которого соответствует по размеру «гостю».

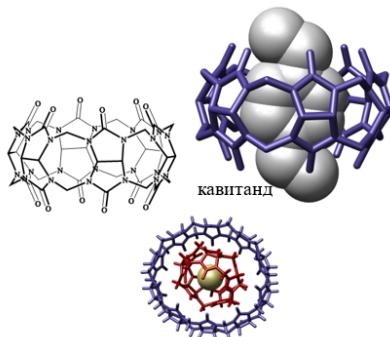


Рис. 100: Кавитанды

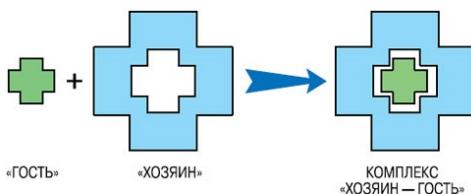


Рис. 101: Схема взаимодействия «гость–хозяин»

В 1987 г. Ж.-М. Лен, Ч. Педерсен и Д. Крам были удостоены Нобелевской премии по химии за определяющий вклад в развитие макрогетероциклических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа «хозяин–гость». Благодаря их усилиям возникла супрамолекулярная химия – химия супермолекул.

В результате усилий этих трех исследователей были синтезированы другие супермолекулы, которые на основе нековалентных взаимодействий способны селективно взаимодействовать с другими молекулами, подобно ферментам.

Супрамолекулярные системы можно рассматривать (по

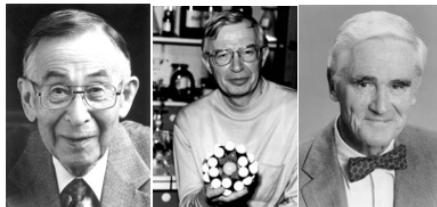


Рис. 102: Ч. Педерсон, Ж.-М. Лен, Д. Крам

аналогии с биологическими системами) как результат взаимодействия рецептор-субстрат, причем субстрат – меньший по размеру компонент, связывания которого необходимо добиться. Когда-то Пауль Эрлих ввел понятия рецептора и субстрата, которые селективно могут связываться друг с другом. Эмиль Фишер сформулировал принцип взаимодействия «ключ-замок», подчеркивая, что в основе молекулярного распознавания лежит стericеское соответствие, геометрическая комплементарность рецептора и субстрата: активный центр фермента (замок) способен принять только субстрат специфической формы (ключа).

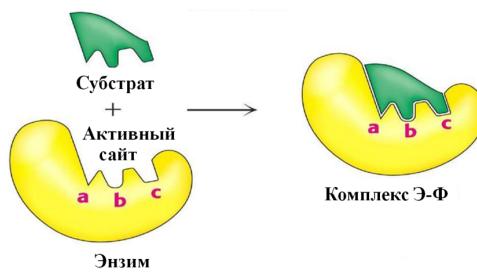


Рис. 103: Схема механизма действия ферментов

А. Вернер (автор координационной теории, которую мы обсуждали на прошлом занятии) постулировал, что

для селективного связывания необходимо средство между взаимодействующими частицами.

По мнению Ж. М. Лена, супрамолекулярная химия началась с изучения селективного связывания катионов щелочных металлов природными и синтетическими макроциклическими и макрополициклическими лигандами, краун-эфирами и криптандами.

Супрамолекулярная организаций естественного происхождения известна уже давно. Поразительно слаженная работа ферментов, белков, нуклеиновых кислот в живых организмах действительно наводит на мысль о механизмах. Эти молекулы проявляют замечательную склонность к самоорганизации, причем не за счет **химических связей**, а **межмолекулярных** или даже **механических** связок.

Супрамолекулярная химия занимается синтезом и изучением свойств **не отдельных молекул, а их ансамблей**, в которых молекулы связаны слабыми межмолекулярными взаимодействиями. **Основными функциями супермолекул являются: молекулярное распознавание, превращение (катализ), перенос.**

Супрамолекулы определяют новые пределы миниатюризации (молекулярная электроника, молекулярные компьютеры, новые лекарства).

В 60-е гг. были впервые синтезированы катенаны, кольца, которые сцеплялись топологически (не ковалентными связями). Исследованием катенанов занималась группа Жана-Пьера Соважа. Особенно интересным свойством многих катенанов является способность колец вращаться относительно друг друга.

Катенаны могут иметь предпочтительные позиции колец по отношению друг к другу. Если катенан синтезируется путем координации макроциклов вокруг иона метал-

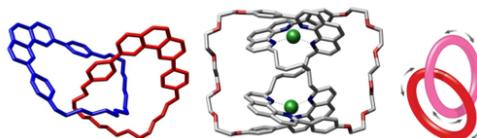


Рис. 104: Катенаны

ла, то **удаление и повторное введение иона металла может включать и выключать свободное движение колец**. Окислительно-восстановительные процессы также могут приводить к вращению колец. Поэтому катенаны можно использовать для создания молекулярных переключателей.

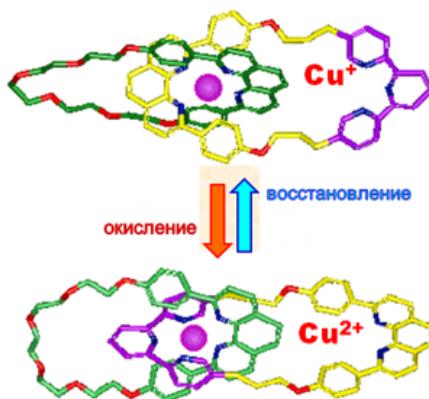


Рис. 105: Поворот кольца катенана при окислении-восстановлении ионов меди

Около 50 лет назад впервые были синтезированы ротаксаны. Компоненты ротаксана сцепляются топологически, нековалентно.

Молекулярная «ось» содержит объемные «заглушки» на обеих концах и продета через макроциклическое мо-

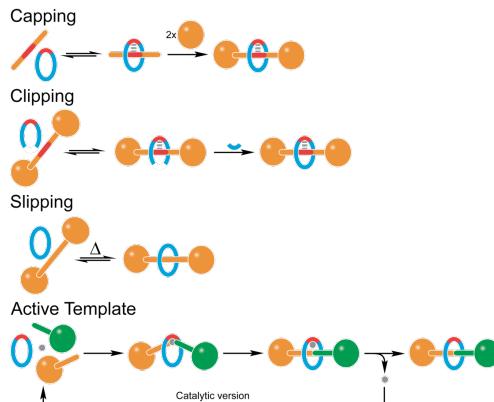


Рис. 106: Методы синтеза ротаксанов

макромолекулярное «колесо». Такое строение позволяет макроциклу ротаксана перемещаться вверх и вниз относительно молекулярной оси, при этом объемные заместители не дают макроциклу «соскользнуть» с оси.

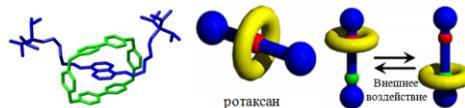


Рис. 107: Структура ротаксанов

Ротаксаны могут использоваться как хранители информации или молекулярные машины (вращение вокруг главной оси или переход от одного края молекулы к другому, а также работать как насосы).

Возможность существования молекулярных роторов была предсказаны Ричардом Фейнманом еще в 1959 г. Главной особенностью молекулярных роторов являются повторяющиеся односторонние вращательные движения, происходящие при подаче энергии. В 1999 г. групп

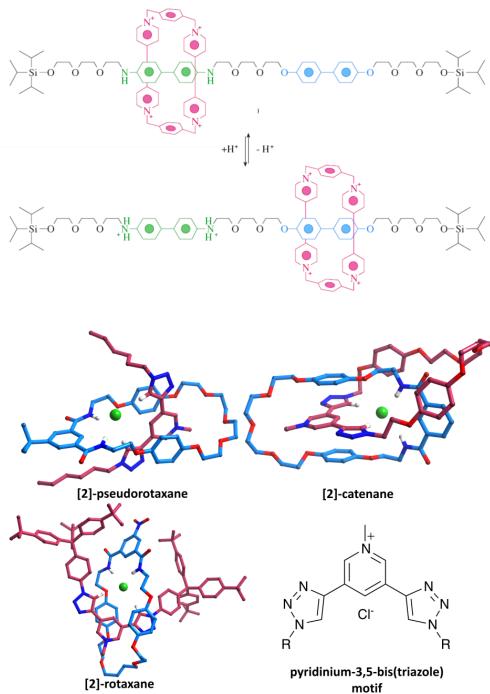


Рис. 108: Общие принципы синтеза катенанов и ротаксанов

па Бернарда Феринги создала первый молекулярный ротор. Этот молекулярный двигатель смог вращать стеклянный цилиндр в 10 тыс. раз больше самого двигателя. В ответ на воздействие (химическое или фотохимическое) часть супрамолекулы начинает двигаться определенным образом, а не случайным образом вращаться, выполнять определенную работу, что и сближает их с механизмами. Строение молекул-роторов и принципы их действия достаточно сложны.

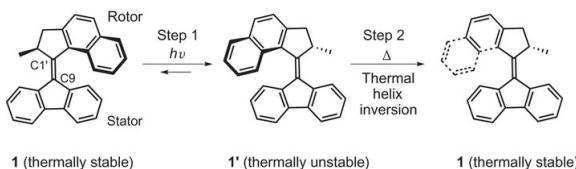


Рис. 109: Одна из возможных структур молекулярного ротора

## Выводы

- Все живое можно представить как мир молекулярных машин. Молекулы движутся, зацепляются друг за друга подобно шестерням, сообщают друг другу движение, причем выполняют все эти действия с большой точностью.
- Лауреаты Нобелевской премии по химии 2016 г. довели машины до миниатюрного состояния, вывели химию на новый уровень и фактически разработали молекулу с контролируемыми процессами.
- Химия – наука социальная и мощный фактор устойчивого развития общества. Человечество ждет от химии новых материалов с магическими свойствами, новых источников и аккумуляторов энергии, чистых и безопасных технологий, новых лекарств и т. д.
- Среди общих тенденций бросается в глаза сближение, вплоть до слияния, химии и химической технологии. В центре этого процесса бурное развитие нанотехнологии как раздела химической технологии, основными строительными материалом которой служат отдельные атомы и молекулы.

- 
- Перспективы развития химии в ближайшие десятилетия огромны.

*Д.х.н., акад. А. Л. Бучаченко*

*Д.т.н., проф. Н. Н. Кулов*

# Оглавление

0.1	Структура атома . . . . .	5
0.2	Энергия связи. Ядерные силы . . . . .	21
0.3	Радиоактивность . . . . .	30
0.4	Природная радиоактивность . . . . .	46
0.5	Электронные представления . . . . .	55
0.6	Электронные конфигурации . . . . .	70
0.7	Представления о химической связи . . . . .	85
0.8	Пространственное строение молекул . . . . .	101
0.9	Комплексные соединения . . . . .	119
0.10	Супрамолекулы . . . . .	146