

Н. В. КОРОВИН

ОБЩАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано
Министерством образования и науки Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по техническим направлениям*

14-е издание, переработанное



Москва
Издательский центр «Академия»
2013

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
К681

***Победитель Всероссийского конкурса учебников нового поколения
по общим фундаментальным естественно-научным
дисциплинам***

Рецензенты:

кафедра химии Научно-учебного комплекса «Фундаментальные науки»
Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана;
профессор кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического
университета имени Д. И. Менделеева, д-р хим. наук *А. Ф. Воробьев*

Коровин Н. В.

К681 Общая химия : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образова-
ния / Н. В. Коровин. — 14-е изд., перераб. — М. : Издательский центр
«Академия», 2013. — 496 с. — (Сер. Бакалавриат).

ISBN 978-5-7695-9864-7

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по техническим направлениям подготовки (квалификация «бакалавр»).

Изложены современные представления о строении атомов и химической связи. Рассмотрены энергетика и кинетика химических реакций, химия координационных соединений, химия твердого тела и растворов, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, коррозия и защита металлов. Освещена химия металлов и неметаллов, органических соединений и полимерных материалов. Уделено внимание вопросам химической идентификации веществ. Показана взаимосвязь химии и экологии. Предложены вопросы для самопроверки и расчетные задания.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по техническим направлениям.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*


© Коровин Н. В., 2011
© Коровин Н. В., 2013, с изменениями
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2011
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2011

ISBN 978-5-7695-9864-7

Настоящий учебник подготовлен в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования по нехимическим техническим направлениям подготовки для получения квалификации «бакалавр».

Цель учебника — расширить имеющиеся представления и помочь приобрести новые знания в области химии, которые позволят будущим профессионалам решать задачи инновационного развития экономики, включая создание новых технологий, обеспечивающих повышение производительности труда, энерго- и ресурсосбережение, охрану окружающей среды.

В предлагаемом учебнике изложены фундаментальные основы химии, необходимые для формирования у студентов общего химического мировоззрения и развития химического мышления. Рассмотрены квантово-механическая теория строения атома, основы теории химической связи, энергетика химических реакций, основы химической кинетики, теория растворов, обменные и электрохимические процессы, химия элементов и их соединений, основы химии органических соединений. Представлены метод валентной связи и метод молекулярных орбиталей. Это позволило с общих позиций объяснить взаимодействие частиц в газах, жидкостях и твердых телах. Химия твердого тела рассмотрена на основе свойств тех или иных фаз. Особое внимание в учебнике уделено роли химии в технологической модернизации страны и решении экологических проблем.

Материал учебника изложен в соответствии с программами подготовки бакалавров по нехимическим техническим направлениям. Материал, который может быть использован при создании элективных курсов в зависимости от профиля вуза, представлен в четвертом и пятом разделах, а также в параграфах и подразделах, отмеченных знаком .

Автор хотел бы дать ряд рекомендаций студентам по работе с учебником.

- Изучение отдельных глав книги лучше проводить в два этапа. При первом чтении формируется общее представление о содержании главы и выявляются трудные места. При повторном чтении легче понять сущность вопроса, теоретические положения, их применение, математические зависимости, уравнения химических реакций.
- Прочитанное лучше усваивается, если параллельно с чтением книги вести конспект. Работа над конспектом помогает понять прочитанное и позволяет контролировать усвоение материала. Лучшая форма конспектирования учебника — тезисная. Тезис, сформулированный самостоятельно при чтении учебника, передает не только содержание книги, но и отношение к изучаемому материалу. Наиболее важные положения и определения це-

лесообразно выписывать дословно. Рекомендуем включать в конспект основные законы и понятия, формулы и уравнения реакций, незнакомые термины и названия, математические расчеты.

- Для проверки усвоения материала полезно восстановить по памяти основные положения прочитанного, а затем снова вернуться к тому, что оказалось непонятным. Не следует переходить к изучению нового материала, не усвоив предыдущий.
- Работа с учебником должна сопровождаться решением задач, что будет способствовать лучшему пониманию и закреплению материала. После каждого параграфа приведены задания для самопроверки. В конце учебника даны ответы на задания, это поможет контролировать правильность решения.
- В списке литературы перечислены полезные учебники и учебные пособия, в которых можно найти дополнительный теоретический материал, задачи, примеры и методы их решения, рекомендации по выполнению лабораторных работ. Последнее особенно важно, ведь навыки обращения с химическими реактивами и проведения реакций помогут сформировать основы химической грамотности.
- Учебник будет очень полезен студентам заочной формы обучения, основной вид занятий которых — самостоятельная работа.

Автор благодарит Министерство науки и образования Российской Федерации (в годы подготовки первого издания — Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации) за грант, без которого создать учебник было бы невозможно.

Автор выражает благодарность членам коллектива кафедры химии и электрохимической энергетики Национального исследовательского университета (МЭИ), прежде всего доценту О. Н. Гончарук, доценту В. К. Камышовой, профессору Н. В. Кулешову и доценту Е. Я. Удрис, за постоянную поддержку и помощь в подготовке учебника, за полезные советы и замечания.

Автор признателен коллективу кафедры химии Научно-учебного комплекса «Фундаментальные науки» Московского государственного технического университета имени Н. Э. Баумана, профессору В. М. Таланову (кафедра общей и неорганической химии Южно-Российского государственного технического университета) и профессору А. Ф. Воробьеву (кафедра общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева) за полезные замечания и рекомендации.

Настоящее тринадцатое издание, подготовленное Издательским центром «Академия», существенно переработано и дополнено. Предыдущие 12 изданий вышли в свет в издательстве «Высшая школа», которому автор очень благодарен за многолетнее сотрудничество.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ДВЕНАДЦАТОМУ ИЗДАНИЮ

Уважаемые читатели!

Перед вами один из учебников нового поколения по дисциплине «Химия» для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по техническим направлениям и специальностям, который создан известным специалистом в области химии, заслуженным деятелем науки и техники Российской Федерации, доктором химических наук, профессором Н. В. Коровиным.

Данный учебник является одним из победителей Всероссийского конкурса учебников нового поколения по общим фундаментальным естественно-научным дисциплинам: математике, информатике, физике, химии, биологии, экологии, современному естествознанию. В связи с реформированием структуры и содержания программ высшего профессионального образования этот конкурс впервые в истории высшей школы России был инициирован Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию (ныне — Министерство образования и науки Российской Федерации) и проведен в 1995—1998 гг. на базе Российского университета дружбы народов.

В конкурсе приняли участие более 350 авторских коллективов практически из всех регионов России. Заявки были представлены по 11 номинациям, в их оценке участвовало более ста высококвалифицированных экспертов. В результате двух туров конкурса было выбрано 39 авторских коллективов, чьи заявки, а затем и рукописи наиболее соответствовали новым учебным программам и государственным образовательным стандартам по каждой дисциплине.

Конкурсная комиссия и издательство «Высшая школа» выражают надежду, что данный учебник станет полезным вкладом в дело дальнейшего совершенствования российского высшего профессионального образования и желает всем читателям — студентам и преподавателям — больших творческих успехов.

*Конкурсная комиссия
Издательство «Высшая школа»*

Предмет химии

Понятие о материи и движении. Весь окружающий нас многообразный мир, все существующее — это материя, которая проявляется в формах вещества и поля. *Вещество* состоит из частиц, имеющих собственную массу (массу покоя), например атомов, молекул, ионов. *Поле* — это такая форма существования материи, которая прежде всего характеризуется энергией. Посредством поля осуществляется взаимодействие между частицами вещества. В качестве примера можно привести электромагнитные и гравитационные поля.

Неотъемлемым свойством материи является движение. Материя находится в непрерывном движении, она неразрывно с ним связана. Формы движения материи очень разнообразны и взаимосвязаны друг с другом. Формы движения материи изучаются разными естественными науками: физикой, химией, биологией и др. Формы движения могут переходить друг в друга, например химическая форма движения может переходить в тепловую, тепловая в электрическую и т. д.

Мерой движения материи, его количественной характеристикой служит *энергия*. В то же время мерой инерции материи является *масса*. Поэтому энергия и масса — важнейшие взаимосвязанные свойства материи.

Закон сохранения массы и энергии. Этот закон по существу был сформулирован М. В. Ломоносовым еще в 1760 г. Современная формулировка *закона сохранения массы и энергии* гласит:

В изолированной системе сумма масс и энергий постоянна.

Эта формулировка учитывает, что между массой m и энергией E существует взаимосвязь согласно уравнению

$$E = mc^2,$$

где c — скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^8$ м/с.

Это соотношение между энергией света и его массой обнаружил русский физик П. Н. Лебедев. Позднее А. Эйнштейн (1905 г.) доказал, что уравнение справедливо для любых форм материи. Приведенное уравнение называют *уравнением Эйнштейна*.

Поскольку химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами, в результате их протекания происходит изменение массы. Однако энергетические эффекты реакций находятся в пределах 10 — $1\,000$ кДж (килоджоулей) на единицу количества вещества, поэтому изменение массы в соответствии с уравнением Эйнштейна происходит на уровне 10^{-10} — 10^{-8} г. Такое небольшое изменение массы можно не учитывать.

Следует отметить, что уравнение Эйнштейна указывает на взаимосвязь, а не на эквивалентность массы и энергии и не на их превращения друг в друга.

Определение химии. *Химия* — одна из естественных наук, изучающая химическую форму движения материи, под которой понимают качественное изменение веществ, т.е. превращение одних веществ в другие. При химических процессах происходит обмен атомами между различными веществами, перераспределение электронов между атомами, разрушение одних соединений и образование других. В результате химических процессов возникают новые вещества с новыми химическими и физическими свойствами.

Химия — это наука о веществах и законах их превращений.

Современная химия — это разветвленная система многих наук: общей, неорганической, органической, физической, аналитической химии, электрохимии, биохимии и т.д. *Общая химия* изучает фундаментальные основы химии, наиболее общие законы и концепции химии, включая Периодический закон Д. И. Менделеева, теорию химической связи, основные закономерности химических процессов, учение о растворах, окислительно-восстановительные реакции и др.

Объектом изучения в химии являются химические элементы и их соединения.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядер. В свою очередь *атом* (от греч. *atomos* — неделимый) — это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Таким образом, каждому химическому элементу соответствует определенный вид атомов. Атомы данного элемента характеризуются одинаковыми свойствами.

Молекулой называют наименьшую частицу индивидуального вещества, способную к самостоятельному существованию, обладающую его основными химическими свойствами и состоящую из одинаковых или различных атомов. Молекулы могут быть одно-, двух- и многоатомными. Они являются составными частицами вещества. Если молекулы состоят из одинаковых атомов, то вещество называют *простым* (или *элементарным*); например, He, Ar, H₂, O₂, O₃, S₄, S₆, S₈, P₄. Простое вещество является формой существования химического элемента в свободном состоянии.

Если молекула вещества состоит из разных атомов, то вещество называют *сложным* (или *химическим соединением*); например, CO, H₂O, NH₃, CH₂O, HCl. Любое вещество характеризуется определенным составом (природой и числом атомов в его молекуле), строением (пространственным расположением атомов в молекуле) и определенными физическими и химическими свойствами.

Химические свойства вещества характеризуют его способность участвовать в химических реакциях, т.е. в процессах превращения одних веществ в другие. Для понимания этих свойств необходимо знать и состав, и строение вещества. Поэтому химия изучает состав, строение, свойства веществ и их превращения.

Как одна из областей естествознания, химия связана с другими естественными науками. Химические реакции играют важную роль в физических, биологических, геологических и других процессах. Связь между различными естественными науками очень тесная. На стыках наук возникают новые науки, например ядерная химия, биохимия, геохимия, космохимия и т.п.

Измерение вещества. Массы атомов и молекул, из которых построены все вещества, чрезвычайно малы: масса атома водорода ${}^1\text{H}$ — $1,672 \cdot 10^{-27}$ кг, масса атома кислорода ${}^{16}\text{O}$ — $2,667 \cdot 10^{-26}$ кг, масса атома углерода ${}^{12}\text{C}$ — $1,993 \cdot 10^{-26}$ кг. Оперировать такими значениями крайне неудобно. В связи с этим в химии используют не абсолютные (выраженные в килограммах или граммах), а относительные значения масс.

В химии принята *углеродная атомная единица массы* (а. е. м.), которая представляет собой $1/12$ массы атома углерода ${}^{12}\text{C}$:

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

Относительная атомная масса химического элемента — это величина, равная отношению средней массы атома природной изотопной смеси элемента к $1/12$ массы атома углерода ${}^{12}\text{C}$. Например, относительная атомная масса калия равна 39,102, хлора — 35,453.

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех атомов, образующих молекулу или формульную единицу данного вещества.

Относительная атомная масса и относительная молекулярная масса — величины безразмерные.

Любое вещество состоит из огромного числа частиц — атомов, молекул, ионов и т. д. Для того чтобы количественно охарактеризовать вещество, используют величину «количество вещества».

Количество вещества — это число структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль — это количество вещества системы, которое содержит столько же формульных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов и т. д.), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ${}^{12}\text{C}$.

При использовании термина «моль» следует указывать частицы, к которым относится этот термин: моль молекул, моль атомов, моль ионов, моль электронов или моль других частиц или групп частиц; например, моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода. Поскольку 0,012 кг углерода ${}^{12}\text{C}$ содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ атомов углерода (*постоянная Авогадро* N_A), то *моль* — это такое количество вещества, которое содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов и др.).

Массу одного моля вещества называют *молярной массой* (M). Единицей измерения молярной массы является килограмм на моль (кг/моль) или грамм на моль (г/моль). Например, молярная масса калия $M(\text{K}) = 39,102$ г/моль, молярная масса аммиака $M(\text{NH}_3) = 17,031$ г/моль.

Полезно помнить, что значения относительной атомной массы или относительной молекулярной массы и молярной массы вещества численно совпадают.



1. Рассчитайте изменение массы вещества в системе, если известно, что в ходе реакции $4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$ выделилось $3,35 \cdot 10^6$ Дж энергии.
2. Рассчитайте относительную молекулярную массу: а) озона; б) фосфата кальция; в) этанола.
3. Рассчитайте молярную массу: а) метана; б) азотной кислоты; в) сульфата алюминия.

Роль химии в изучении природы, развитии техники и решении экологических проблем

Познание химии как одной из важнейших фундаментальных естественных наук необходимо для формирования научного мировоззрения. Изучение химии играет важную роль в развитии образного мышления, в творческом росте будущих специалистов.

Важную роль играет химия в жизни каждого человека, в его практической деятельности. Особенно велико значение науки о веществе в технике, развитие которой немислимо без понимания процессов превращения веществ. Глубокое понимание законов химии и их применение позволяют совершенствовать существующие и создавать новые процессы, машины, установки и приборы. Химизация народного хозяйства является одним из важнейших путей интенсификации его развития.

Химические реакции широко используются во многих производственных процессах. Получение электроэнергии, топлива, металлов, различных материалов, продуктов питания непосредственно связано с химическими реакциями.

В настоящее время, например, электрическую и механическую энергию получают в основном преобразованием химической энергии природного топлива. В процессе этого преобразования происходят сложные химические реакции: горения, взаимодействия воды и ее примесей с металлами и т. п. Без понимания этих процессов невозможно обеспечить эффективную работу электростанций и двигателей внутреннего сгорания. Использование химических реакций в ряде производственных процессов позволяет резко повысить производительность труда и качество продукции.

Понимание законов химии и их использование исключительно важно при решении проблемы повышения эффективности производства и качества продукции, так как ухудшение качества и надежности продукции во многих случаях вызывается нежелательными химическими процессами, например коррозией металлов, старением полимеров и т. п.

Изучение механизмов химических реакций позволяет выбирать рациональные методы охраны окружающей среды, создавать новые безопасные процессы и материалы.

Химизация любой отрасли народного хозяйства приносит большой экономический эффект. Возросла роль химии в развитии машиностроения, электротехники, микроэлектроники, радиотехники, космической техники, автотехники, вычислительной техники и других областей.

Для развития новой техники необходимы материалы с особыми свойствами, которых нет в природе: сверхчистые, сверхтвердые, сверхпроводящие, жаростойкие и т. п. Такие материалы поставяет современная химическая промышленность.

Таким образом, очевидна важность изучения химии при подготовке по любой специальности (любому направлению). В электротехнической промышленности, например, более 80 % продукции выпускается с применением полимерных материалов.

Основные количественные (стехиометрические¹) законы химии

◻ **Закон постоянства состава вещества.** Согласно современной формулировке *закона постоянства состава вещества*:

Каждое молекулярное химически чистое соединение всегда имеет один и тот же количественный состав независимо от способа его получения.

Закон появился в результате длительного (1801 — 1808 гг.) спора французских химиков — Ж. Пруста, считавшего, что отношения между элементами, образующими соединения, должны быть постоянными, и К. Бертолле, который полагал, что состав химических соединений является переменным. Хотя закон постоянства состава вещества сыграл важную роль в развитии химии и до сих пор сохранил свое значение, выяснилось, что не все соединения имеют постоянный состав. В 1912 — 1913 гг. Н. С. Курнаков установил, что существуют соединения переменного состава, которые он предложил назвать *бертоллидами*. К бертоллидам относят многие кристаллические соединения: оксиды, карбиды, нитриды, фосфиды и т. д. Например, в зависимости от способа получения состав оксида титана может изменяться от $TiO_{0,6}$ до $TiO_{1,25}$. Соединения постоянного состава по предложению Н. С. Курнакова называют *дальтонидами*.

Закон эквивалентов. В результате работ И. Рихтера (1792 — 1800 гг.) был открыт *закон эквивалентов*:

Все вещества реагируют в эквивалентных отношениях.

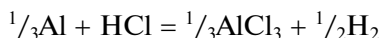
Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях либо одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Например, эквивалентом гидроксида калия и соляной кислоты будут соответственно KOH и HCl , серной кислоты — $\frac{1}{2}H_2SO_4$, фосфорной кислоты — $\frac{1}{3}H_3PO_4$, хлорида алюминия — $\frac{1}{3}AlCl_3$, хлорида титана — $\frac{1}{4}TiCl_4$. Моль эквивалентов содержит $6,022 \cdot 10^{23}$ эквивалентов.

Следовательно, *закон эквивалентов* можно сформулировать в следующем виде:

Один моль эквивалентов одного вещества реагирует с одним молем эквивалентов другого вещества, или массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов.

Например, в реакции



один моль эквивалентов алюминия ($\frac{1}{3}$ моль Al) реагирует с одним молем эквивалентов соляной кислоты (1 моль HCl) с образованием одного моля

¹ *Стехиометрией реакции* называют отношение между количествами вещества реагентов и продуктов реакции.

эквивалентов хлорида алюминия ($\frac{1}{3}$ моль AlCl_3) и одного моля эквивалентов водорода ($\frac{1}{2}$ моль H_2).

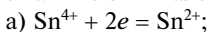
📌 **Закон кратных отношений**¹. Закон, предложенный Дж. Дальтоном (1803 г.), гласит:

Если два элемента образуют несколько различных соединений, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как целые числа.

Например, массовые соотношения элементов С : О в оксидах CO_2 и CO равны 12 : 32 и 12 : 16. Следовательно, массовое отношение кислорода, связанное с постоянной массой углерода в CO_2 и CO , равно 2 : 1. На основе этого закона Дж. Дальтон ввел понятие относительной атомной массы, за единицу которой он принял массу атома водорода. Как указывалось выше, в настоящее время за единицу относительной атомной массы принята $\frac{1}{12}$ массы атома углерода ^{12}C .

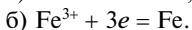
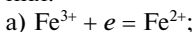


4. Укажите эквивалент ионов олова в следующих реакциях:



Определите массу моля эквивалентов.

5. Определите массу 1 моля эквивалентов ионов Fe^{3+} в реакциях восстановления:



6. Рассчитайте, сколько граммов цинка растворили в соляной кислоте, если при температуре 291 К и давлении 101,3 кПа выделилось 119,4 мл водорода.

¹ Закон кратных отношений справедлив для молекулярных соединений.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

В первом разделе учебника будут рассмотрены основные вопросы строения вещества: модели строения атома; электронное строение атома; теория химической связи, объясняющая механизм взаимодействия между атомами; основные виды взаимодействия молекул; различные агрегатные состояния вещества; зависимость свойств вещества от его строения.

Глава 1

СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Фундаментальным законом природы и теоретической базой химии является Периодический закон химических элементов, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г. на основе глубоких знаний в области химии и гениальной интуиции. Позднее закон получил теоретическую интерпретацию на основе моделей строения атома.

§ 1.1. Первые модели строения атома

Открытие субатомных частиц. В 1897 г. Дж. Томсон (Англия) открыл электрон, а в 1909 г. Р. Малликен определил его заряд, который равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Масса электрона составляет $9,11 \cdot 10^{-28}$ г.

В 1910 г. в лаборатории Э. Резерфорда (Англия) в опытах по бомбардировке металлической фольги α -частицами было установлено, что некоторые α -частицы рассеиваются фольгой. Отсюда Э. Резерфорд заключил, что в центре атома существует положительно заряженное ядро малого размера, окруженное электронами. Наличие положительного ядра в атоме получило подтверждение в дальнейших экспериментах. Радиусы ядер составляют $10^{-15} - 10^{-14}$ м, т. е. в $10^4 - 10^5$ раз меньше размера атома.

Э. Резерфорд предсказал существование протона и его массу, которая в 1800 раз превышает массу электрона.

Атомное ядро. Согласно *протонно-нейтронной теории*, выдвинутой российскими учеными Д. И. Иваненко и Е. Н. Гапоном, а также немецким ученым В. Гейзенбергом, атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, называемых *нуклонами*.

Протон p — это частица, имеющая массу $1,672 \cdot 10^{-27}$ кг и положительный заряд $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. *Нейтрон* n — незаряженная частица, обладающая массой $1,674 \cdot 10^{-27}$ кг.

Заряд ядра равен целому числу¹ Z единиц зарядов протона. Его указывают слева внизу у символа элемента. Сумму протонов Z и нейтронов N , содержащихся в ядре атома, называют *ядерным массовым числом* A (или просто — *массовым числом*): $A = Z + N$. Массовое число обычно указывают слева сверху у символа элемента. Так, запись ^{12}C обозначает атом углерода с массовым числом 12.

Масса ядра всегда меньше суммы масс нуклонов, входящих в это ядро. Разность между массой ядра и массой нуклонов называют *дефектом массы*. Например, масса атома гелия равна 4,0015 а. е. м., в то время как сумма масс двух протонов и двух нейтронов составляет 4,0319 а. е. м.; следовательно, дефект массы равен 0,0304 а. е. м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где E — энергия; m — масса; c — скорость света.

Согласно этому уравнению уменьшение массы на 0,0304 а. е. м. при образовании ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов соответствует выделению энергии $4,52 \cdot 10^{-12}$ Дж или $2,72 \cdot 10^9$ кДж на 1 моль ядер гелия. Следовательно, средняя энергия связи в ядре гелия на 1 моль нуклонов составляет $6,8 \cdot 10^8$ кДж, т.е. в миллионы раз превышает энергию связи атомов в молекулах.

В последние десятилетия установлено, что нуклоны состоят из элементарных частиц, называемых *кварками*. К настоящему времени насчитывается уже 18 типов кварков. На современном уровне для объяснения природы химических процессов и свойств химических систем пока не требуется привлечение элементарных частиц этих типов, поэтому в данном учебнике они не рассматриваются.

Изотопы. Существуют ядра с одним и тем же значением Z , но с разным значением A , т.е. ядра с различным содержанием нейтронов. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, но разное число нейтронов, называют *изотопами*. Так, символами $^{12}_6\text{C}$ и $^{13}_6\text{C}$ обозначают изотопы углерода. Большинство химических элементов является совокупностями изотопов. Например, природный кислород состоит из изотопов $^{16}_8\text{O}$ (99,76 %), $^{17}_8\text{O}$ (0,04 %) и $^{18}_8\text{O}$ (0,2 %), природный хлор — из изотопов $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53 %) и $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47 %). Наличие нескольких изотопов у элементов — основная причина дробных значений относительных атомных масс элементов. Наиболее многочисленны (по 6—10) изотопы элементов с зарядом ядра от 40 до 56, т.е. элементов, расположенных в середине Периодической системы. При этом число устойчивых (стабильных) изотопов меньше числа неустойчивых, т.е. радиоактивных. Элементы начиная с 84-го (полоний) состоят только из неустойчивых изотопов.

¹ Число Z (заряд ядра) равно порядковому (атомному) номеру элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева.

При $Z > 92$ изотопы становятся настолько нестабильными, что все тяжелые элементы начиная с нептуния ($Z = 93$) получены искусственным путем.

Поскольку изотопы одного и того же элемента имеют одинаковый заряд ядра и, соответственно, одинаковое электронное строение, химические свойства их практически тождественны. Исключение составляют изотопы легких элементов, атомные массы которых существенно различаются. У таких изотопов и их соединений наблюдается заметное отличие химических свойств. Примерами таких изотопов могут быть протий ${}^1_1\text{H}$, дейтерий ${}^2_1\text{H}$ (D) и тритий ${}^3_1\text{H}$ (T).

Модель строения атома Резерфорда. В 1910 г. Э. Резерфорд предложил *планетарную модель атома*, состоящего из тяжелого ядра, вокруг которого двигаются по орбитам электроны, подобно планетам Солнечной системы. Однако, как показывает теория электромагнитного поля, электроны в этом случае должны двигаться по спирали, непрерывно излучая энергию, и падать на ядро.

Атомные спектры. При нагревании вещество испускает лучи (излучение). Если излучение имеет одну длину волны, то оно называется *монохроматическим*. В большинстве же случаев излучение характеризуется несколькими длинами волн. При разложении излучения на монохроматические компоненты получают спектр излучения, где отдельные его составляющие выражены спектральными линиями.

На рис. 1.1 показан спектр электромагнитного излучения. Спектры, полученные при излучении свободными или слабо связанными атомами (например, в газах или парах), называют *атомными спектрами*. На рис. 1.2 приведен атомный спектр водорода. Длины волн, соответствующие атомному спектру водорода, определяются *уравнением Бальмера*:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.1)$$

где λ — длина волны; R — постоянная Ридберга ($109\,673\text{ см}^{-1}$); n, m — целые числа ($n = 1$ — для серии Лаймана; $n = 2$ — для серии Бальмера; $n = 3$ — для серии Пашена; $m = 2, 3, 4$ — для серии Лаймана; $m = 3, 4, 5$ — для серии Бальмера, $m = 4, 5, 6$ — для серии Пашена).

Кванты и модель строения атома Бора. В 1900 г. М. Планк (Германия) высказал предположение, что вещества поглощают и испускают энергию дискретными порциями, названными им *квантами*.

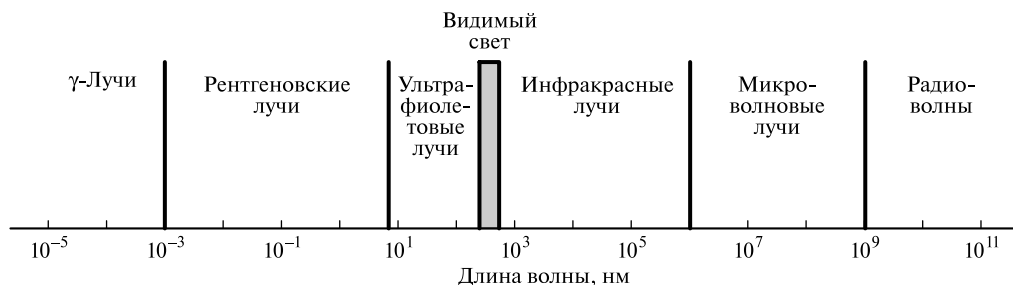


Рис. 1.1. Спектр электромагнитного излучения



Рис. 1.2. Атомный спектр водорода

Энергия кванта E пропорциональна частоте излучения (колебания) ν :

$$E = h\nu, \quad (1.2)$$

где h — постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с); $\nu = c/\lambda$ (c — скорость света; λ — длина волны).

В 1910 г. датский ученый Н. Бор, используя модель Резерфорда и теорию Планка, предложил *модель строения атома водорода*, согласно которой электроны двигаются вокруг ядра не по любым, а лишь по разрешенным орбитам, на которых электрон обладает определенной энергией. При переходе электрона с одной орбиты на другую атом поглощает или испускает энергию в виде квантов. Каждая орбита имеет номер n (1, 2, 3, 4, ...), который назвали *главным квантовым числом*. Н. Бор вычислил радиусы орбит. Радиус первой орбиты составил $5,29 \cdot 10^{-11}$ м, радиус других орбит (r_n) равен

$$r_n = 5,29 \cdot 10^{-11} n^2. \quad (1.3)$$

Энергия электрона (эВ)¹ зависит от значения главного квантового числа n :

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2}. \quad (1.4)$$

Отрицательное значение энергии означает устойчивость системы. Система тем более устойчива, чем ниже ее энергия (т.е. чем меньше отрицательное значение энергии). Атом водорода обладает минимальной энергией, когда электрон находится на первой орбите ($n = 1$). Такое состояние называют *основным*. При переходе электрона на более высокие орбиты атом становится *возбужденным*. Такое состояние атома неустойчиво. При переходе с верхней орбиты на нижнюю атом излучает квант света, что экспериментально обнаруживают в виде серий атомного спектра (см. рис. 1.2, 1.3). Значения n и m в уравнении (1.1) соответствуют значениям главных квантовых чисел орбит, с которых электрон переходит (m) и на которые электрон переходит (n).

Теория Бора позволила рассчитать энергию электронов, значения квантов энергии, испускаемых при переходе электрона с одного уровня на другой. Теория Бора получила экспериментальное подтверждение, но она не смогла объяснить поведение электрона в магнитном поле и все атомные спектральные линии. Теория Бора оказалась неприменима для многоэлектронных ато-

¹ В уравнении (1.4) энергия выражена в электрон-вольтах (эВ): 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж. Для одного моля частиц 1 эВ = 96,5 кДж/моль.

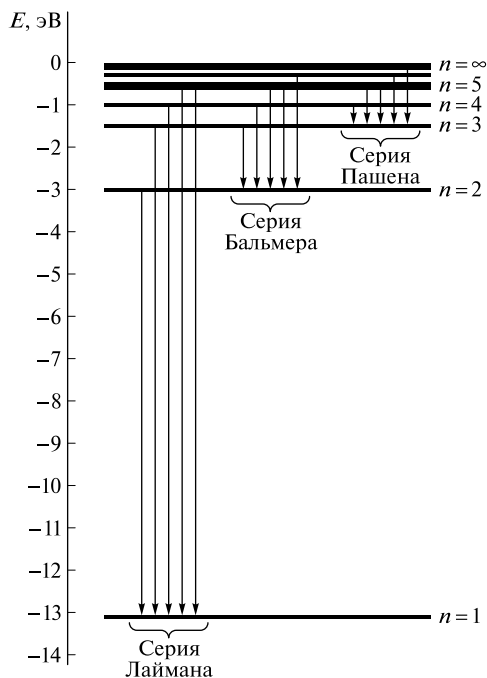


Рис. 1.3. Схема энергетических уровней и квантовые переходы в атоме водорода

мов. Возникла необходимость в новой модели атома, основанной на открытиях в микромире.

- ?
- 1.1. Вспомните, какие физические явления и каким образом доказывают двойственную природу частиц микромира.
 - 1.2. Охарактеризуйте модели строения атома, предложенные Э.Резерфордом и Н.Бором. В чем их достоинства и недостатки?
 - 1.3. Сколько протонов и нейтронов содержат ядра атомов ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O ?

§ 1.2. Квантово-механическая модель строения атома водорода

Основные уравнения и принципы. В 1905 г. А. Эйнштейн предсказал, что любое излучение представляет собой поток квантов энергии, называемых *фотонами*. Из теории Эйнштейна следует, что свет имеет двойственную (корпускулярно-волновую) природу.

В 1924 г. Луи де Бройль (Франция) выдвинул предположение, что электрон также характеризуется корпускулярно-волновым дуализмом. Позднее это было подтверждено на опытах по дифракции электронов на кристаллах.

Луи де Бройль предложил уравнение, связывающее длину волны λ электрона или любой другой частицы с ее массой m и скоростью v :

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.5)$$

Волны частиц материи Л. де Бройль назвал *материальными волнами*. Они свойственны всем частицам или телам, но, как следует из уравнения (1.5), для макротел длина волны настолько мала, что в настоящее время не может быть обнаружена. Так, например, для тела массой 1 000 кг, движущегося со скоростью 108 км/ч (30 м/с), длина волны равна $2,21 \cdot 10^{-38}$ м.

В 1927 г. В. Гейзенберг (Германия) постулировал *принцип неопределенности*, согласно которому положение и импульс движения субатомной частицы (микрочастицы) принципиально невозможно определить в любой момент времени с абсолютной точностью. В каждый момент времени можно определить только одно из этих свойств. Э. Шредингер (Австрия) в 1926 г. вывел уравнение, описывающее поведение электрона в атоме. Работы М. Планка, А. Эйнштейна, Н. Бора, Л. де Бройля, В. Гейзенберга, а также Э. Шредингера, предложившего волновое уравнение, заложили основу *квантовой механики*, изучающей состояние, движение и взаимодействие электронов.

Орбиталь. В соответствии с квантово-механическими представлениями невозможно точно определить энергию и положение электрона, поэтому в квантово-механической модели атома используют вероятностный подход для характеристики положения электрона. Вероятность нахождения электрона в определенной области пространства описывают *волновой функцией* ψ , которая характеризует амплитуду волны как функцию координат электрона. В наиболее простом случае эта функция зависит от трех пространственных координат и называется «орбиталью».

Согласно определению волновой функции *орбиталью* называют область окооядерного пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона. Необходимо отметить, что понятие «орбиталь» существенно отличается от понятия «орбита», которое в теории Бора означает путь электрона вокруг ядра. Орбиталь характеризует вероятность нахождения электрона в определенном пространстве вокруг ядра атома. Орбиталь ограничена в трехмерном пространстве поверхностями той или иной формы. Размер области пространства, которую занимает орбиталь, обычно таков, чтобы вероятность нахождения электрона внутри этой области составляла не менее 95 %.

Электрон несет отрицательный заряд, поэтому его орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название *электронное облако*. Следствием решения уравнения Шредингера для атома водорода являются три квантовых числа, характеризующих поведение электрона в атоме: главное, орбитальное и магнитное. Эти же квантовые числа характеризуют состояние электрона любого атома Периодической системы элементов.

Квантовые числа. Для характеристики поведения электрона в атоме введены квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое.

Главное квантовое число n определяет энергию и размеры электронных орбиталей. Главное квантовое число принимает значения 1, 2, 3, 4, 5, ... и ха-

рактирует оболочку, или энергетический уровень. Чем больше значение n , тем выше энергия. Оболочки (уровни) имеют буквенные обозначения: K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$), O ($n = 5$). Переходы электронов с одной оболочки (уровня) на другую сопровождаются выделением квантов энергии, которые могут проявляться в виде линий спектров (см. рис. 1.2, 1.3).

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Электронные оболочки расщеплены на подоболочки, поэтому орбитальное квантовое число также характеризует энергетические подуровни в электронной оболочке атома.

Орбитальные квантовые числа принимают целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Подоболочки также обозначают буквами:

Подоболочка (подуровень).....	s	p	d	f
Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3

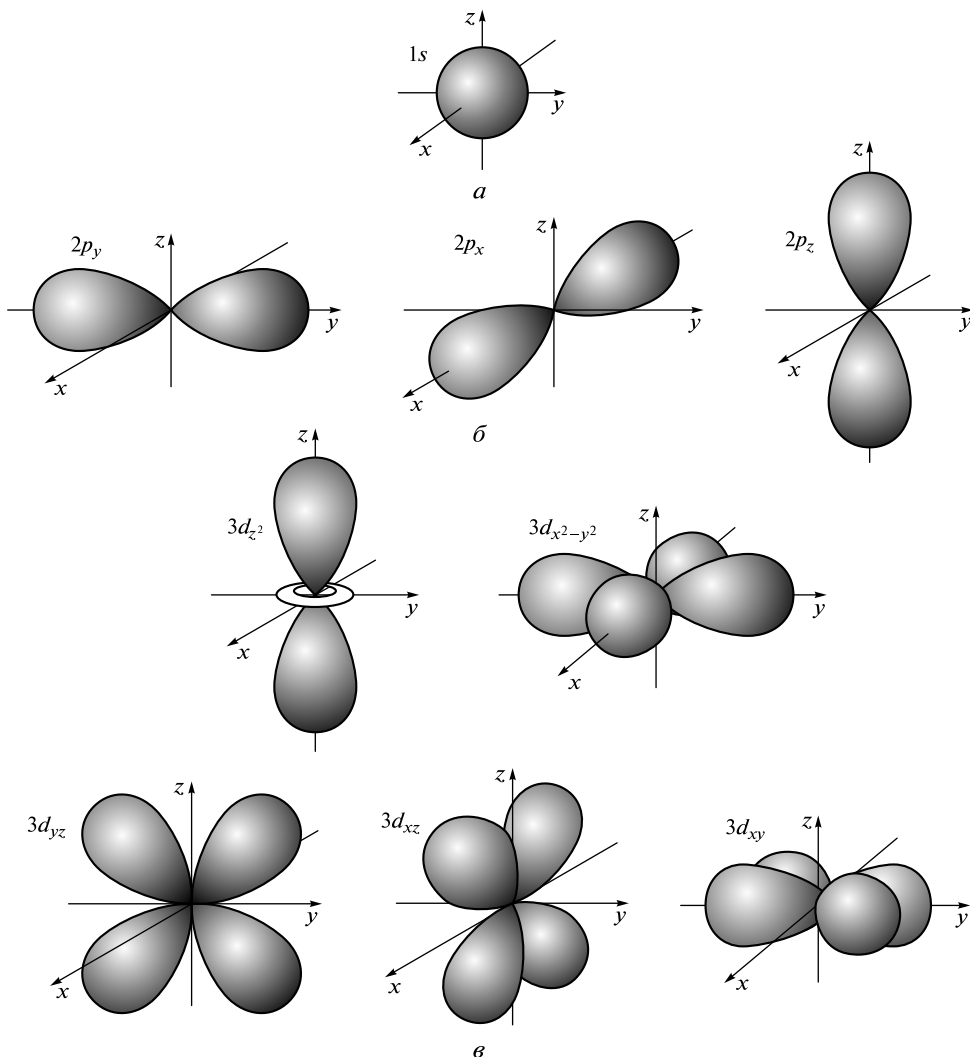


Рис. 1.4. Форма электронных облаков атомных орбиталей s (а), p (б), d (в)