
**М. Х. НАРАПЕТЬЯНЦ
С. И. ДРАКИН**

**ОБЩАЯ
И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ
С. И. ДРАКИН

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов
химико-технологических вузов*



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1981

УДК 546(075.8)

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.

Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. — М.: Химия, 1981, 632 с., ил.

В книге изложены современные представления о строении атомов, молекул, кристаллических тел и о природе химической связи. Рассмотрены общие закономерности протекания химических реакций. Дано систематическое описание свойств элементов и их соединений.

Книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей вузов. Представляет интерес для инженерно-технических и научных работников.

632 с., 47 табл., 284 рис.

Рецензенты: 1. Кафедра общей и неорганической химии
Казанского химико-технологического инсти-
тута
2. Проф. КУКУШКИН Ю. Н.

К $\frac{20502-005}{050(01)-81}$ 5.81.1802000000

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Часть первая. Строение вещества	7
ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА	7
1.1. Введение	7
1.2. Атомные спектры	9
1.3. Волновые свойства материальных частиц	16
1.4. Квантовомеханическое объяснение строения атома	20
1.5. Периодический закон Д. И. Менделеева	33
1.6. Периодическая система элементов, строение и свойства атомов	39
ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	52
2.1. Введение	52
2.2. Характеристики химической связи	57
2.3. Физические методы определения структуры молекул	62
2.4. Основные типы химической связи	66
2.5. Ковалентная связь. Квантовомеханическое объяснение	74
2.6. Ионная связь	110
2.7. Химические связи в комплексных соединениях	116
2.8. Водородная связь	131
ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ	134
3.1. Введение	134
3.2. Кристаллическое состояние	137
3.3. Жидкое и аморфное состояния	154
Часть вторая. Теоретические основы химических процессов	
ГЛАВА 4. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	161
4.1. Введение	161
4.2. Термохимия	162
4.3. Закон Гесса	164
4.4. Тепловые эффекты различных процессов	168
4.5. Необратимые и обратимые процессы	174
4.6. Энтропия	176
4.7. Энергия Гиббса	182
4.8. Влияние изменения условий на химическое равновесие	198
4.9. Направление окислительно-восстановительных процессов	202

ГЛАВА 5. СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 212

5.1. Введение	212
5.2. Влияние концентрации на скорость реакций	214
5.3. Влияние температуры на скорость реакций	217
5.4. Катализ	222
5.5. Цепные реакции	227

ГЛАВА 6. РАСТВОРЫ 229

6.1. Введение	229
6.2. Образование растворов	231
6.3. Разбавленные растворы неэлектролитов	239
6.4. Растворы электролитов	245
6.5. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов	248
6.6. Теория кислот и оснований	270
6.7. Физико-химический анализ	287

Часть третья. Химия элементов

ГЛАВА 7. ХИМИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ 296

7.1. Подгруппа IA (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций)	296
7.2. Подгруппа IIA (бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий)	308
7.3. Подгруппа IIIA (бор, алюминий, галлий, индий, таллий)	326
7.4. Подгруппа IVA (углерод, кремний, германий, олово, свинец)	351
7.5. Подгруппа VA (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут)	392
7.6. Подгруппа VIA (кислород, сера, селен, теллур, полоний)	435
7.7. Подгруппа VIIA (водород, фтор, хлор, бром, иод, астат)	462
7.8. Подгруппа VIIIA (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон)	490

ГЛАВА 8. ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ 491

8.1. Подгруппа IIIB (скандий, иттрий, лантан, актиний)	496
8.2. Подгруппа IVB (титан, цирконий, гафний)	502
8.3. Подгруппа VB (ванадий, ниобий, тантал, протактиний)	514
8.4. Подгруппа VIB (хром, молибден, вольфрам)	527
8.5. Подгруппа VIIB (марганец, технеций, рений)	544
8.6. Подгруппа VIIIB. Семейство железа (железо, кобальт, никель)	554
8.7. Подгруппа VIIIB. Платиновые металлы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина)	572
8.8. Подгруппа IB (медь, серебро, золото)	581
8.9. Подгруппа IIB (цинк, кадмий, ртуть)	593

ГЛАВА 9. ХИМИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ 602

9.1. Лантаноиды	602
9.2. Actinonиды	607

Предметный указатель	611
----------------------	-----

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга, предназначенная в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов, написана на основе длительного опыта преподавания курсов неорганической химии и строения вещества в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева. Она состоит из трех частей: строение вещества, теоретические основы химических процессов, химия элементов.

Строение вещества рассматривается на основе представлений квантовой химии. При изложении теории химических процессов широко используются понятия химической термодинамики, в частности детально рассмотрено значение величин ΔG° , ΔH° и ΔS° для решения вопроса о направлении протекания химических процессов. В третьей части систематически представлена химия элементов. При этом главное внимание уделено соединениям, имеющим значительное практическое применение, знание свойств которых необходимо химику-технологу. Сведения о других соединениях, а также о физико-химических свойствах веществ сосредоточены в основном в дополнениях к разделам. В начале разделов указаны характерные степени окисления рассматриваемых элементов и их важнейшие соединения, на которые следует обратить особое внимание.

Подготовка пособия была завершена после кончины М. Х. Карапетянца (в 1977 г.) вторым автором С. И. Дракиным. Был использован материал изданных ранее учебных пособий: М. Х. Карапетянц, С. И. Дракин. Строение вещества. М., Высшая школа, 1978; М. Х. Карапетянц. Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1975 и других книг, брошюр, статей, а также рукописей М. Х. Карапетянца. В составлении разд. 6.6 принял участие проф. В. Н. Дроздов (МХТИ им. Д. И. Менделеева).

При составлении таблиц и дополнений были использованы следующие справочники: Н. Я. Турова. Справочные таблицы по неорганической химии. Л., Химия, 1977; Термические константы веществ; справочник в 10 выпусках под ред. акад. В. П. Глушко, АН СССР, ВИНТИ, 1965—1978 и др.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Ю. И. Кукушкину (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета), доцентам В. К. Половняк, М. С. Шапнику, Г. А. Ивановой (Казанский химико-технологический институт имени С. М. Кирова) за полезные замечания, сделанные ими при ознакомлении с рукописью, проф. А. Ф. Воробьеву (МХТИ имени Д. И. Менделеева) за ценные советы по методике изложения ряда вопросов канд. хим. наук С. Г. Соловьевой (МХТИ) за помощь при подготовке рукописи к печати.

С. И. Дракин

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава I

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1.1. ВВЕДЕНИЕ

1. Атомы. Атомы—это наименьшие частицы химических элементов, являющиеся носителями их химических свойств. Атомы состоят из положительного ядра и движущихся около него электронов*. Заряд электрона (элементарный электрический заряд) равен $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса электрона составляет $9,110 \cdot 10^{-31}$ кг.

Число электронов в атомах равно положительному заряду ядра, выраженному в единицах элементарного заряда. Атом электронейтрален. При удалении от атома одного или нескольких электронов образуется *положительный ион*, при присоединении к атому электрона — *отрицательный ион*.

Ядро атома очень мало; если атом имеет размер порядка 100 пм, то радиусы атомных ядер находятся в пределах 0,001 — 0,01 пм. Ядра атомов состоят из двух видов элементарных частиц — протонов и нейтронов. *Протон* — ядро атома легкого изотопа водорода ${}^1\text{H}$, он имеет положительный заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона; *нейтрон* — элементарная незаряженная частица. Массы протона и нейтрона почти одинаковы, они больше массы электрона соответственно в 1836,12 и 1838,65 раз. Таким образом, почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Заряд ядра определяется числом находящихся в нем протонов. Сумма числа протонов Z и нейтронов N дает массовое число A , т. е. $A = Z + N$. Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называется *химическим элементом*. Разновидности элементов, атомы которых имеют одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа, называют *изотопами*. Таким образом, изотопы данного элемента отличаются друг от друга числом нейтронов в ядрах их атомов. Массовое число и заряд ядра атомов

* Существуют атомы, образованные из позитрона и электрона (элемент позитроний). *Позитрон* — элементарная частица, аналогичная электрону, только имеющая положительный заряд; таким образом, у позитрония нет ядра. Известны также различные мезоатомы, которые вместо электрона имеют другую элементарную частицу — μ -мезон. Позитроний и мезоатомы малоустойчивы, среднее время их жизни составляет около 10^{-6} с.

изотопов обозначают соответственно верхним и нижним индексами слева у символа химического элемента, например, $^{23}_{11}\text{Na}$.

Массу атомов (молекул) принято выражать в виде относительной величины в атомных единицах массы (*относительная атомная или молекулярная масса*).

В настоящее время относительные атомные и молекулярные массы выражают в *углеродных единицах*. Углеродная единица — это $1/12$ часть массы атома изотопа углерода $^{12}_6\text{C}$.

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

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

Зная число Авогадро, можно найти абсолютное значение массы любого атома и оценить размеры атомов. Массу атома m находят делением массы моля элемента (*молярная масса*) A на число Авогадро: $m = A/N_A$. Сложнее определить размер атомов. В дальнейшем будет показано, что резкой границы между атомом и окружающим его пространством не существует. Поэтому размер атома можно определить только условно. Часто за радиус атома принимают половину расстояния между центрами соседних атомов в кристаллах простых веществ. Эту величину можно найти, зная плотность вещества и число Авогадро.

Если разделить объем, занимаемый одним молем (принимая за моль количество вещества, содержащее N_A атомов) твердого простого вещества, на число Авогадро, то найдем объем v , приходящийся на один атом. Приблизенно атом можно рассматривать как

шар, вписанный в куб объемом v . Тогда диаметр атома выразится кубическим корнем из объема v или

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{V_m / N_A} \quad (1.1)$$

где r — радиус атома; V_m — объем одного моля вещества.

Аналогично можно приближенно оценить радиусы молекул.

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

$$r = \sqrt[3]{0,7405 (V_m / N_A) \cdot 3 / (4\pi)} \quad (1.2)$$

Радиусы атомов имеют значения порядка 100 пм.

1.2. АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Экспериментальным основанием теории строения атома служат в основном данные о спектрах химических элементов, с рассмотрением которых мы начнем изучение строения атома.

1. Принцип действия спектрографа; виды спектров. В спектрографе пучок света, проходящий через щель, попадает в устройство, которое разлагает излучение на его составляющие и направляет их в разные места фотографической пластинки, соответствующие определенным длинам волн λ и частотам ν . Для исследования видимого и ультрафиолетового излучения обычно используют оптические спектрографы, в которых излучение разлагают, пропуская его через призму из стекла (для видимого света) или из кварца (для ультрафиолетового излучения). Принципиальная схема спектрографа показана на рис. 1.1. Разложение света призмой обусловлено зависимостью показателя преломления от длины волны света; для большинства сред показатель преломления уменьшается с увеличением длины волны.

Спектры, получаемые разложением испускаемого телами излучения, называются *эмиссионными*. Они бывают *непрерывными*, *линейчатыми* или *полосатыми*. Непрерывный спектр имеет излучение раскаленных твердых и жидких тел. Излучение газов (его можно

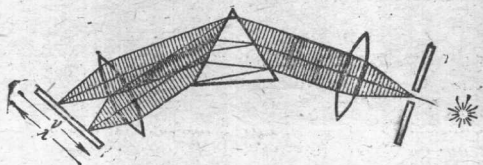


Рис. 1.1. Схема действия спектрографа.

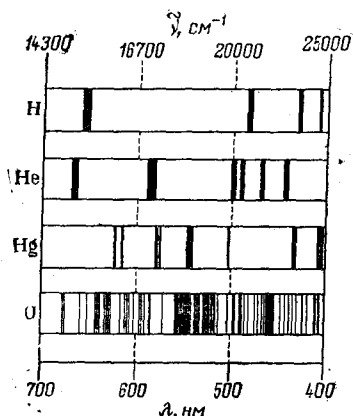


Рис. 1.2. Схематическое изображение спектров некоторых элементов.

Различная толщина спектральных линий на рисунке условно характеризует их относительную интенсивность; в действительности все линии имеют одну и ту же толщину, соответствующую ширине щели спектрографа, во избежание загромождения рисунка изображены только наиболее интенсивные линии.

вызвать нагреванием или электрическим разрядом) дает линейчатый спектр, состоящий из отдельных линий, или полосатый спектр, состоящий из полос *. Применение спектрографов высокой разрешающей способности показывает, что эти полосы состоят из большого числа линий, расположенных очень близко друг к другу.

Установлено, что линейчатый спектр получается от излучения испускаемого атомами, а полосатый — молекулами. Атом каждого элемента и молекула индивидуального вещества имеет свой характерный спектр, который состоит из совершенно определенного набора линий или полос, отвечающих соответствующим значениям длин волн. В данном разделе рассмотрены атомные спектры. Примеры таких спектров показаны на рис. 1.2, на котором помимо шкалы длин волн нанесена шкала волновых чисел $\tilde{\nu}$ **.

Спектры многих элементов очень сложны. Например, в спектре железа насчитывается свыше пяти тысяч линий. Работа с чувствительной аппаратурой показывает, что многие линии в атомных спектрах состоят из нескольких очень близко расположенных линий — являются *мультиплетами*. Если поместить источник излучения в магнитное поле, то произойдет расщепление одиночных линий — вместо одной линии в спектре появится несколько близко расположенных линий (*эффект Зеемана*). Аналогичное явление наблюдается при помещении источника излучения в электрическое поле (*эффект Штарка*).

2. Спектр водорода. Наиболее прост спектр водорода. В видимой области в нем имеются только 4 линии (см. рис. 1.2), они обозначаются H_α , H_β , H_γ и H_δ . В прилегающей к видимой ультрафиолетовой области имеется еще ряд линий, которые вместе с указанными четырьмя линиями образуют серию (рис. 1.3), получившую название *серии Бальмера* по имени швейцарского ученого. В 1885 г. он обнаружил, что волновые числа $\tilde{\nu}$ линий этой серии

* Многие газы (H_2 , Cl_2 и др.) при нагревании или действии электрического разряда наряду с линейчатым или полосатым спектром дают также непрерывный спектр.

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

очень точно выражаются формулой, которую можно записать следующим образом:

$$\tilde{\nu} = (R/2^2) - (R/n^2) \quad (1.3)$$

где $R = 109\,678 \text{ см}^{-1}$, $n = 3, 4, 5, \dots$

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

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

Таким образом, водородный спектр можно описать общей формулой

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

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

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

3. Спектры других элементов. Серии линий были обнаружены и в спектрах всех других элементов. Эти спектры более сложны. В отличие от спектра водорода серии линий здесь не располагаются отдельно в различных участках спектра, а накладываются друг на друга. Тем не менее, по определенным признакам (внешний вид линий — резкий или размытый, «диффузный», способ их возбуждения — дуговой или искровой, мультиплетность, характер расщепления в магнитном и электрическом полях и др.) спектроскописты научились различать эти серии.

В 1889 г. Ридбергом (Швеция) было найдено, что волновые числа линий спектральной серии всегда могут быть выражены как

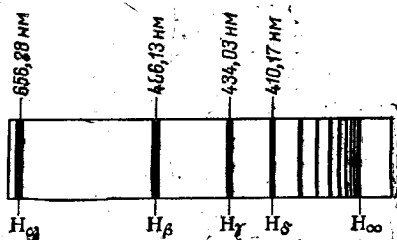


Рис. 1.3. Атомный спектр водорода в видимой и ближней ультрафиолетовой областях (серия Бальмера).

разности двух функций целых чисел n_1 и n_2 :

$$\bar{\nu} = T(n_1) - T(n_2) \quad (1.5)$$

при этом $n_2 > n_1$. Численные значения этих функций называются *спектральными термами* *.

Для атома водорода, однозарядного иона гелия He^+ , двухзарядного иона Li^{2+} и других частиц, содержащих только один электрон, спектральные термы выражаются формулой

$$T = RZ^2/n^2 \quad (1.6)$$

Для атома водорода величина $Z = 1$, для однозарядного иона He^+ $Z = 2$, для двухзарядного иона Li^{2+} $Z = 3$ и т. д. Для атомов других элементов термы могут быть выражены формулой **

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

где α — число, меньшее единицы, которое постоянно для линий данной серии. Для различных серий поправки α обозначаются буквами *s, p, d, f*. Эти обозначения являются первыми буквами английских названий серий: «sharp» — «резкая», «principal» — «главная», «diffuse» — «диффузная», «fundamental» — «основная».

Как и в формуле (1.6), для серий, отвечающих нейтральным атомам, $Z = 1$, для однозарядных ионов $Z = 2$ и т. д.

Таким образом, было обнаружено, что поистине необозримое число спектральных линий описывается сравнительно простыми зависимостями, отличительной особенностью которых является наличие целочисленных параметров.

4. Квантование энергии электронов в атомах. Для объяснения зависимости распределения лучистой энергии от длины волны в спектрах нагретых тел в 1900 г. Планком (Германия) была развита теория, основанная на предположении, что энергия передается колеблющимися в твердом теле атомами не непрерывно, а отдельными мельчайшими неделимыми порциями — *квантами*. Энергия кванта E зависит от частоты излучения ν , а именно

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

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

Соотношение (1.8) называется *уравнением Планка*. В дальнейшем Эйнштейн распространил представления Планка о дискретности энергии на электромагнитное излучение, указав, что его можно рассматривать как поток квантов (см. разд. 1.3).

Поскольку каждая спектральная линия характеризуется строго определенной длиной волны, а следовательно, и строго определенной частотой, то это означает, что атомы могут излучать кванты

* Слово «терм» означает член алгебраического уравнения.

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

света только строго определенной энергии, которая для каждой спектральной линии может быть вычислена по уравнению Планка.

Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния с энергией E_2 в другое, с энергией E_1 . В соответствии с уравнением Планка можно записать

$$h\nu = E_2 - E_1$$

или

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

Сравнивая уравнения (1.5) и (1.9), мы видим, что они аналогичны. Отсюда следует, что энергия электрона в атоме связана с термом соотношением

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

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

Значение энергии электрона в атоме согласно (1.10) получается со знаком «минус», так как за состояние с нулевой энергией принимают такое, когда электрон с кинетической энергией равной нулю, удален от атома на бесконечно большое расстояние.

При сближении электрона с ядром атома энергия электрона уменьшается, т. е. становится отрицательной величиной, абсолютное значение которой растет с уменьшением расстояния между электроном и ядром.

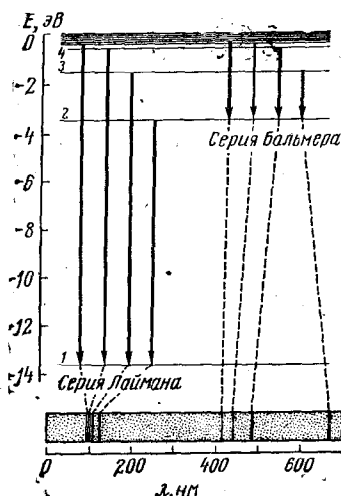
В соответствии с (1.6) для атома водорода соотношение (1.10) принимает вид

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

Так как энергия электронов в атомах квантуется, то говорят, что в атомах существуют определенные *уровни энергии* (или *энергетические уровни*) электронов. Изучение молекулярных спектров приводит к выводу, что и в молекулах имеется набор «дозволенных» уровней энергии электронов (см. разд. 2.3). Уровни энергии в атоме водорода представлены на рис. 1.4*, который объясняет также возникновение спектральных линий при переходе электрона с одного уровня энергии на другой.

* При рассмотрении электронных процессов в атомах и молекулах удобной единицей энергии является *электронвольт* (эВ) — энергия, приобретаемая электроном при ускорении электрическим полем на участке с разностью потенциалов в 1 В. 1 эВ равен 96,49 кДж/моль.

Рис. 1.4. Энергетические уровни электрона в атоме водорода.



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

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

5. История развития представлений о строении атома. Резерфорд, установивший наличие у атомов ядра, предложил *планетарную модель атома* — электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вращаются вокруг Солнца. Однако из электродинамики известно, что вращающийся вокруг некоторого центра заряд является источником электромагнитных колебаний, поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро.

В 1913 г. Бор (Дания) предположил, что электрон в атоме может двигаться без излучения энергии по стационарным орбитам. Для этих орбит, согласно Бору, должно выполняться соотношение

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

где $m_e v r$ — момент импульса электрона; m_e и v — масса и скорость электрона; r — радиус орбиты; $n = 1, 2, 3, \dots$, h — постоянная Планка.

Величину $h/2\pi$ принято обозначать $\hbar$, тогда (1.12) запишется

$$m_e v r = n \hbar \quad (1.13)$$

Исходя из этого предположения, Бору удалось разработать теорию строения атома водорода. Приравнявая центростремительную силу, действующую на электрон, силе притяжения его к ядру, можно записать

$$m_e v^2 / r = k e^2 / r^2 \quad (1.14)$$

где $k = 1/(4\pi\epsilon_0)$, ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, $\epsilon_0 = 10^7/(4\pi c^2) = 8,854 \cdot 10^{-12}$ ф/м (в СГСЭ системе единиц $k = 1$).

Решение системы уравнений (1.13) и (1.14) дает выражение для скорости движения электрона по стационарной орбите

$$v = k e^2 / n \hbar \quad (1.15)$$

и ее радиуса

$$r = n^2 \hbar^2 / k m_e e^2 \quad (1.16)$$

Подставляя значения величин, входящих в уравнение (1.16), находим

$$r = 52,9n^2 \text{ (пм)} \quad (1.17)$$

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

Бор вычислил энергию электрона на различных орбитах. Принимая во внимание, что кинетическая энергия $T = m_e v^2 / 2$, а потенциальная $U = -ke^2/r$ и подставляя значения v и r [(1.15) и (1.16)], получаем выражение для полной энергии электрона $E = T + U$:

$$E = -\frac{k^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2} \quad (1.18)$$

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

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

которое дает значение, очень близкое к найденному из опыта. Полное совпадение рассчитанного по теории Бора значения R с экспериментом получается, если учесть, что электрон и ядро вращаются вокруг общего центра масс (лежащего близко к ядру). Тогда вместо m_e в выражение для R вводится приведенная масса электрона m_e^* :

$$m_e^* = \frac{m_e}{1 + m_e/M} \quad (1.20)$$

где M — масса ядра.

В дальнейшем (1916—1925 гг.) Зоммерфельд (Германия) разработал теорию строения многоэлектронных атомов, которая явилась развитием теории Бора. Было предположено, что стационарные орбиты в атомах могут быть не только круговыми, но и эллиптическими и могут различным образом располагаться в пространстве. При этом размеры орбит и их расположение в пространстве задавались *правилами квантования*, представляющими обобщение уравнения (1.12). С помощью этой теории удалось объяснить многие закономерности, характерные для спектров. Однако теория Бора — Зоммерфельда не удовлетворяет современному состоянию науки. Несмотря на то, что она объясняет многие особенности спектров, она имеет ряд неустраняемых недостатков, которые обуславливают необходимость ее замены более совершенными представлениями. Главные недостатки теории Бора — Зоммерфельда таковы.

1. Теория является «гибридом» несовместимых положений — уравнений классической механики и электростатики и никак не вытекающих из них правил квантования.

2. При расчете ряда спектральных характеристик, в частности интенсивности спектральных линий и их мультиплетности эта теория дает результаты, не совпадающие с опытом.

3. При расчете энергии электронов в многоэлектронных атомах она также дает не соответствующие эксперименту результаты (даже для самого простого случая — атома He).

4. Данную теорию оказалось невозможным применить для количественного объяснения химической связи. Так, расчет энергии разрыва связи в наиболее простой системе — ионизированной молекуле H_2^+ — дает отрицательное значение этой величины, т. е. расчет показывает, что такая молекула не может существовать. Однако в действительности эта частица существует, и энергия разрыва связи в ней равна $+255$ кДж/моль.

1.3. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

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

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

1. Двойственная природа света. Впервые двойственная корпускулярно-волновая природа была установлена для света. В первой половине прошлого века в результате изучения *интерференции* и *дифракции* света было экспериментально обосновано, что свет представляет собой поперечные электромагнитные колебания. Возникновение в определенных условиях явлений *интерференции* и *дифракции* является неотъемлемой особенностью любого волнового процесса.

Однако в XX в. стало известно большое число явлений, свидетельствующих о том, что свет представляет собой поток материальных частиц, получивших название *световых квантов* или *фотонов*. Корпускулярные свойства света особенно отчетливо проявляются в явлении *фотоэффекта*.

Фотоэффектом называется испускание электронов металлами и полупроводниками при их освещении. Согласно волновой теории света энергия E вылетающих электронов должна быть пропорциональна освещенности. Однако опыт показывает, что E от освещен-