

## Лекция 7. **Строение атома и Периодический закон.** **Химическая связь**

### **Строение атома и Периодический закон [1]**

#### **Возникновение понятия «квант» в науке. Квантовая теория излучения.**

Впервые понятие "квант" (порция) применительно к излучению было сформулировано Максом Планком в 1900 г. для создания теории излучения света нагретыми твердыми телами. Для начала попробуем разобраться, с какой целью создавалась теория излучения и почему потребовалось делить излучение на порции.

#### **Демонстрация:**

Спираль обычной электрической лампы накаливания (на 220 В) может светиться разным цветом в зависимости от напряжения (В) – от красноватого при 700<sup>0</sup>С до белого при 2500<sup>0</sup> С. Если же изменять напряжение на электродах индикаторной неоновой лампы, то при напряжениях от 100 до 220 В розово-красный цвет излучения не меняется.

В чем же причина разной зависимости излучения ламп от напряжения?

Газоразрядные лампы, подобные использованной в эксперименте неоновой, были уже известны в конце 19 века. Несколько раньше в практику лабораторий вошли **спектральные измерения**. Некоторые газы светятся яркими цветами при пропускании через них электрического тока, – это явление широко используется сейчас для рекламных вывесок. При пропускании света, излучаемого газоразрядными лампами, через призму, он распадается на ряд узких цветных полос. Солнечный свет превращается после пропускания через призму в радуу – набор плавно переходящих друг в друга цветов.

#### **Демонстрация:**

Похожую радуу можно получить с помощью призмы и от лампы накаливания. Такую радуу первооткрыватель явления И.Ньютон (17 век) назвал "spectrum" – видение (лат.). Сейчас **спектром** принято называть любой график (или фотографию), на котором изображены длины волн и энергия излучения, соответствующая каждой волне. Цвета в радуу соответствуют определенным длинам **световых волн**. Человеческий глаз видит в диапазоне волн примерно от 400 нм до 800 нм (1 нм = 10<sup>-9</sup> м). Коротковолновый предел соответствует фиолетовому цвету, длинноволновый – красному. Точные измерения показали, что и солнце, и спираль лампы накаливания излучают невидимый глазом свет – с длинами волн меньше 400 нм (ультрафиолетовый) и больше 800 нм (инфракрасный).

Лампа накаливания излучает энергию в широком диапазоне длин волн, причем большая часть излучения приходится на тепловые (инфракрасные) волны. Доля видимого света в общем потоке излучения такой лампы составляет не более 3%. Согласно теории классической физики, если энергия излучения непрерывна, то любое тело с температурой выше абсолютного нуля должно излучать энергию и охлаждаться. Согласно той же классической физике, нагретая до 2500<sup>0</sup> С спираль должна в основном излучать видимый и ультрафиолетовый свет. Это противоречие теории и эксперимента было устранено, когда М.Планк предположил, что свет может излучаться не непрерывно, а только порциями – квантами. Энергия каждой порции связана с длиной волны:

$$E = hc/l,$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, l – длина волны излучения.

В результате для нагретых тел были получены теоретические графики зависимости энергии от длины волны при разных температурах, совпадающие с экспериментальными.

Согласно теории М.Планка, спектр излучения твердого тела будет казаться нам **непрерывным** из-за огромного числа близких по энергии квантов, в том числе и очень "слабых", возникающих при взаимодействии атомов и молекул. Спектр излучения возбужденного электричеством газа при небольшом давлении будет, наоборот, **линейчатым**, т.е. содержать не очень много различных по энергии квантов. Забегая вперед, скажем, что неон начинает излучать свет только в том случае, когда подводимая энергия становится достаточной для электронных переходов в его атомах, причем дальнейшее увеличение энергии обычно не приводит к появлению переходов с большей энергией. Эксперименты показывают, что при увеличении давления возбуждаемого электричеством газа в спектре его излучения за счет взаимодействия между атомами появляется все больше новых линий, и при высоком давлении газа спектр становится почти непрерывным.

Теория Планка не могла объяснить, почему кванты излучения неоновой лампы остаются неизменными при значительном увеличении электрического напряжения, т.е. подводимой к излучателю энергии. Оставались также необъяснимыми спектры излучения газов и паров, которые, в отличие от спектров твердого тела, представляют собой не радугу, а набор отдельных узких ярких полос. Очевидно, что необходимо было найти законы, по которым формируются кванты излучения в веществе. Когда система этих законов была создана в первой четверти нашего века, оказалось, что она позволяет объяснить и предсказать не только происхождение квантов, но и химические свойства элементов.

### Строение атома. Квантовые числа

Еще в 1865 г Николай Николаевич Бекетов [2] предположил, что атомы должны состоять из более мелких частиц, вращающихся относительно друг друга [3]. Такое строение, по его мнению, могло бы объяснить выделение энергии при химических реакциях.

После открытия электрона в 1897 г. Джозефом Джоном Томсоном [4] им же была предложена первая атомная модель "пудинга с изюмом" – в положительную сферу вкраплены электроны (1903 г.).

В 1904 г. японский физик Хантаро Нагаока [5] предложил модель "сатурноподобного" атома, в котором электроны вращаются по кольцевой орбите вокруг положительного ядра.

Ученик Томсона Эрнест Резерфорд в результате знаменитых экспериментов по рассеянию золотой фольгой  $\alpha$ -частиц "разделил" атом на маленькое положительное ядро и окружающие его электроны [6]. Однако, согласно законам классической механики и электродинамики, вращение электрона вокруг ядра должно сопровождаться электромагнитным излучением с непрерывным спектром. Это противоречило известным с 1880 г. линейчатым спектрам газов и паров элементов.

(Фрагмент из лекции 1):

Предположим, что в начале XX века Э.Резерфорд (1871-1937) и его молодые сотрудники Ганс Вильгельм Гейгер (1882-1945) и Эрнест Марсден (1889-1970) получили для своих экспериментов с рассеянием  $\alpha$ -частиц компьютеризированную установку. Она легко воспроизвела бы основной результат, что наиболее вероятный угол рассеяния  $\alpha$ -частиц на золотой фольге толщиной  $4 \cdot 10^{-5}$  см составляет  $0,87^{\circ}$ . Для тех же чрезвычайно редких (1 из 20000 измерений) случаев рассеяния на угол более  $90^{\circ}$  согласно центральной предельной теореме теории вероятностей достоверность эксперимента составляет  $3 \cdot 10^{-2174}$  (это не опечатка!); поэтому компьютер со стандартной программой без малейшего сомнения отбросил бы такие "случайные ошибки". И осталась бы наука без планетарной модели атома, по крайней мере на несколько десятков лет. Только великолепная интуиция Резерфорда позволила ему сделать вывод, что чрезвычайно редкие "случайные" результаты истинны, и на их основе изменить физическую модель атома (вместо "пудинга с изюмом" Дж.Томсона (1856-1940) подобие солнечной системы).

Противоречие разрешил ученик Резерфорда Нильс Бор [7] в 1913 г., разработав квантовую модель атома на основе квантовой теории излучения и поглощения света, созданной Максом Планком и Альбертом Эйнштейном. При этом удалось объяснить и рассчитать теоретически линейчатые спектры испускания атомов водорода, а также серии линий в рентгеновских спектрах элементов.

Еще в 1885 г. швейцарский школьный учитель и одновременно доктор Базельского университета Иоган Бальмер предложил простую формулу для расчета частот линий испускания водорода в видимой области:

$$\nu = R(1/k^2 - 1/n^2)$$

где  $\nu$  – частота,  $R$  – постоянная [ $3,29 \cdot 10^{15}$  гц ],

$k = 2$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$

Позже в инфракрасной области были обнаружены другие серии спектральных линий с  $k = 3, 4, 5$ .

Бор выдвинул предположение, что атом водорода (система протон-электрон) может находиться только в определенных стационарных энергетических состояниях (электрон – на определенных орбитах), причем одно из них соответствует минимуму энергии и является основным (невозбужденным). Испускание или поглощение атомом энергии может происходить, согласно теории Бора, только при переходах электрона из одного энергетического состояния в другое (с одной орбиты на другую). Для  $R$  в формуле Бальмера Бор нашел следующее выражение:

$$R = [(2\pi^2 m e^4)/(ch^3)] \quad (1)$$

где  $m$  и  $e$  – масса и заряд электрона,  $c$  – скорость света в вакууме,  $h$  – постоянная Планка.

При этом Бор предсказал существование серии линий испускания в ультрафиолетовой области ( $k = 1$ ), которые затем были обнаружены в 1915 г. Теодором Лайманом.

В терминах "стационарных электронных оболочек (орбит)" удалось наглядно объяснить существование характеристического рентгеновского излучения для разных элементов, использованных в качестве анода в рентгеновской трубке.

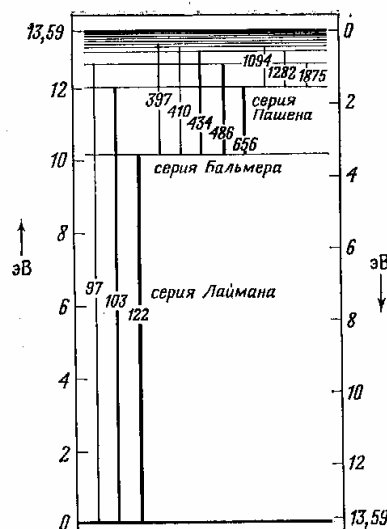


Рисунок 1. Уровни энергии и переходы в атоме водорода [8]

Впервые обнаруживший в 1910 г. характеристические лучи Чарльз Баркла (Англия) решил обозначить буквой К лучи с наибольшей проникающей способностью (наименьшей длиной волны), оставляя другие буквы для для возможных лучей с большей и меньшей

проникающей способностью. Однако впоследствии удалось обнаружить только более мягкие лучи, получившие обозначения L, M, N. В результате систематических исследований рентгеновских спектров элементов Генри Мозли [9] (Англия) и Вальтер Коссель (Германия) предложили в 1914 г оболочечную модель строения атома. Согласно этой теории на каждой из оболочек может содержаться несколько электронов с примерно одинаковой энергией. Тогда появление серий рентгеновских лучей можно легко объяснить переходами электронов между оболочками:

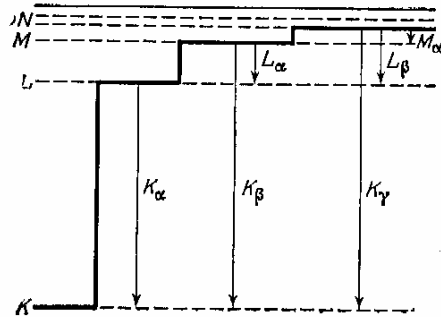


Рисунок 2. Появление серий излучения в рентгеновских спектрах [10].

Благодаря исследованиям рентгеновских спектров Мозли сумел определить заряды ядер элементов и показал, что они равны их порядковым номерам в периодической таблице. Кроме того, он предсказал существование еще не открытых элементов с номерами 43, 61, 72, 75.

Теория Бора позволяла очень точно вычислить положение линий в спектре испускания атомарного водорода. Однако она не могла предсказать соотношение интенсивностей линий даже в этой простейшей системе. Для систем, содержащих более одного электрона, например атома гелия, теория Бора уже не давала точных значений спектральных линий. Поэтому в 1925-26 гг. Вернером Гейзенбергом (Германия) и Эрвином Шредингером (Австрия) была разработана новая теория квантовой (волновой) механики.

### Основные положения квантовой механики

Вероятность нахождения электрона в заданной точке пространства и его энергия описываются **волновой функцией**. Волновая функция для данного электрона также называется **орбитальной волновой функцией**. Область пространства, где данный электрон может находиться с достаточно высокой вероятностью, называется **орбиталью**.

Согласно определению В.И.Пупышева [11], *орбиталь* – функция декартовых координат электрона, т.е. вектора с координатами  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , не имеющая самостоятельного физического смысла. Смысл имеет лишь ее квадрат (а если волновая функция комплексна, то квадрат ее модуля), определяющий вероятность найти электрон в данной области пространства.

*Следует учитывать, что изображаемые в учебниках “орбитали” – графики математической функции для решения уравнения Шредингера в одноэлектронном приближении, но ни в коем случае не физический (материальный) объект. Орбитали – математический уровень описания микрообъектов (см. лекцию 1).*

Для описания положения и энергии электрона в атоме используются четыре **квантовых числа**. Эти числа можно рассматривать как некие коэффициенты в решениях важнейшего в квантовой механике уравнения Шредингера. Важно понять, что квантовые числа в принципе невозможно описать никакими механическими и геометрическими аналогиями, **поскольку постулаты квантовой механики не выводятся из законов классической физики**.

**Главное квантовое число  $n$**  эквивалентно квантовому числу в теории Бора. Оно в основном определяет энергию электронов на данной орбитали:

$$E_n = - (2\pi^2 m e^4 Z^2) / (n^2 h^2) = - 13,6 \text{ эВ} * Z^2 / n^2 \quad (2)$$

Обозначения те же, что и в формуле (1);  $Z$  – заряд ядра.

Допустимые значения:

$n =$	1,	2,	3,	4,	5,	...
	K	L	M	N	O	...

**Орбитальное квантовое число  $l$**  определяет значение орбитального момента количества движения электрона на данной орбитали:  $[l(l + 1)]^{1/2} h/2\pi$ .

Допустимые значения: 0, 1, 2, 3, ... ,  $n-1$ .

Это квантовое число описывает поведение атомной орбитали при поворотах системы координат с центром на атомном ядре.

Исторически первые четыре значения имеют буквенные символы, произошедшие от спектроскопических терминов, использованных в 1890-е годы при описании спектров щелочных металлов: 0 – s (sharp – резкий); 1 – p (principal – главный); 2 – d (diffuse – диффузный); 3 – f (fundamental – фундаментальный). Эти буквы не являются сокращениями слов, описывающих "форму" орбитали. Изображаемые в учебниках "формы" орбиталей представляют собой графики функций, изображающие области математического пространства, где нахождение электрона данной орбитали наиболее вероятно. Эта область определяется квадратом соответствующей волновой функции.

**Орбитальное магнитное квантовое число  $m_l$**  определяет значение составляющей проекции момента количества движения электрона на выделенное направление в пространстве:  $m_l (h/2p)$ . В отсутствие внешнего магнитного поля электроны на орбиталях с одинаковым значением орбитального квантового числа  $l$  энергетически равноценны (т.е. их энергетические уровни вырождены). Однако в постоянном магнитном поле некоторые спектральные линии расщепляются. Это означает, что электроны становятся энергетически неравноценными. Например, p-состояния в магнитном поле принимают 3 значения вместо одного, d-состояния – 5 значений. Допустимые значения  $m_l$  для данного  $l$ :  $-l, \dots -2, -1, 0, +1, +2, \dots +l$

**Спиновое квантовое число  $m_s$**  связано с наличием собственного магнитного момента у электрона. В общем виде выражение для магнитного момента количества движения совпадает с таковым для орбитального момента:

$$[m_s (m_s + 1)]^{1/2} h/2\pi.$$

Для электрона  $m_s$  принимает только два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Иногда для более наглядного объяснения понятия спина используют грубую аналогию – электрон представляют как летящий волчок (круговой ток, создающий собственное магнитное поле). Такая аналогия позволяет объяснить наличие спина  $\pm 1/2$  у электрона и протона, но не у нейтрона – частицы с нулевым зарядом.

Понятие "спин" не укладывается в наши "макропредставления" о пространстве. При всех способах его регистрации спин всегда направлен вдоль той оси, которую наблюдатель выбрал за исходную. Значение спина  $1/2$  означает, что электрон (протон, нейтрон) становится идентичным сам себе при обороте на  $720^\circ$ , а не  $360^\circ$ , как в нашем трехмерном мире. По выражению П.Дэвиса, мы в некотором смысле лишь наполовину воспринимаем мир, доступный электрону [12]. Некоторое представление о "двойном повороте" дает замкнутая двухвитковая петля с бусинкой на ней. В результате "двойного поворота" создаваемое электроном магнитное поле вдвое больше того, которое мог бы дать вращающийся заряженный шарик. Спин принято считать одним из фундаментальных свойств природы (т.е. он невыводим, как гравитация и электричество).

Рассмотренные выше квантовые числа могут показаться понятиями абстрактными и далекими от химии. Действительно, пользоваться ими для расчетов строения реальных атомов и молекул можно только при наличии специальной математической подготовки и мощной ЭВМ. Однако, если добавить к схематично изложенным понятиям квантовой механики еще один принцип, квантовые числа "оживают" для химиков.

В 1924 г Вольфганг Паули сформулировал один из важнейших постулатов теоретической физики, который не вытекал из известных законов: на одной орбитали (в одном энергетическом состоянии) не может одновременно находиться более двух электронов, да и то только в том случае, если их спины противоположно направлены. Другие формулировки: две тождественные частицы не могут находиться в одном квантовом состоянии; **в одном атоме не может быть двух электронов с совпадающими значениями всех четырех квантовых чисел.**

Попробуем "создать" электронные оболочки атомов, пользуясь последней из формулировок принципа Паули.

Минимальное значение главного квантового числа  $n$  равно 1. Ему соответствует только одно значение орбитального числа  $l$ , равное 0 ( $s$ -орбиталь). Сферическая симметрия  $s$ -орбиталей выражается в том, что при  $l=0$  в магнитном поле существует только одна орбиталь с  $m_l = 0$ . На этой орбитали может находиться один электрон с любым значением спина (водород) или два электрона с противоположными значениями спинов (гелий). Таким образом, при значении  $n=1$  может существовать не более двух электронов.

Теперь начнем заполнять орбитали с  $n=2$  (на первом уровне уже есть два электрона). Величине  $n=2$  соответствуют два значения орбитального числа: 0 ( $s$ -орбиталь) и 1 ( $p$ -орбиталь). При  $l=0$  существует одна орбиталь, при  $l=1$  – три орбитали (со значениями  $m_l$ : -1, 0, +1). На каждой из орбиталей может находиться не более двух электронов, так что значению  $n=2$  соответствует максимум 8 электронов. Общее число электронов на уровне с данным  $n$  можно вычислить, таким образом, по формуле  $2n^2$ .

$n$		2		
$l$	0		1	
$m_l$	0	-1	0	+1
$m_s$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	$\pm 1/2$

Обозначим каждую орбиталь квадратной ячейкой, электроны – противоположно направленными стрелками. Для дальнейшего "строительства" электронных оболочек атомов необходимо использовать еще одно правило, сформулированное в 1927 г. Фридрихом Хундом (Гундом): наиболее устойчивы при данном  $l$  состояния с наибольшим суммарным спином, т.е. количество заполненных орбиталей на данном подуровне должно быть максимальным (по одному электрону на орбиталь).

Начало периодической таблицы будет выглядеть следующим образом:

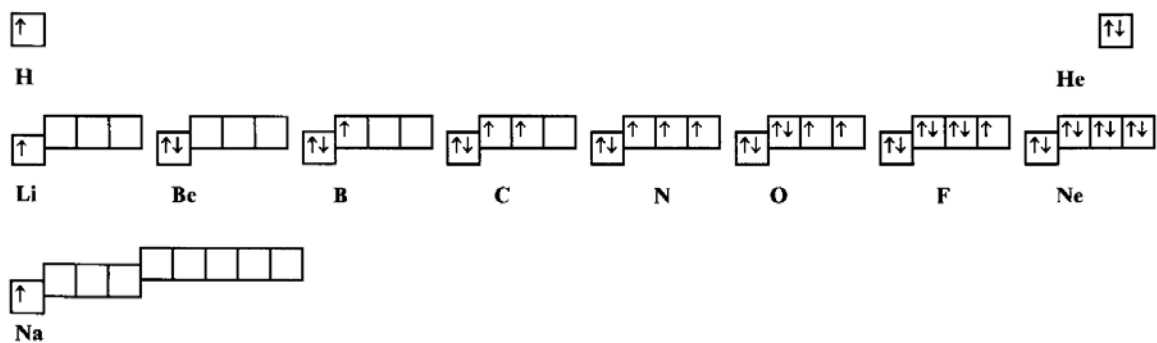


Рисунок 3 Схема заполнения электронами внешнего уровня элементов 1-го и 2-го периодов.

Продолжая "строительство", можно дойти до начала третьего периода, однако затем придется вводить как постулат порядок заполнения d и f орбиталей.

Из схемы, построенной на основании минимальных допущений, видно, что квантовые объекты (атомы химических элементов) будут по-разному относиться к процессам отдачи и принятия электронов. Объекты He и Ne будут к этим процессам безразличны из-за полностью занятой электронной оболочки. Объект F скорее всего будет активно принимать недостающий электрон, а объект Li скорее будет склонен отдать электрон.

Интересно отметить, что понятия о четырех принципах построения материального мира и пятом, их связывающем, известны не менее 25 веков. В Древней Греции и Древнем Китае философы говорили о четырех первопринципах (не путать с физическими объектами): "огонь", "воздух", "вода", "земля". Связывающим принципом в Китае было "дерево", в Греции – "квинтэссенция" (пятая сущность). Взаимосвязь "пятого элемента" с остальными четырьмя продемонстрирована в фантастическом фильме с тем же названием.

## Современные теории химической связи

Неловко вспоминать, сколько студентов мы провалили по химии за незнание того, что, как мы позже выяснили, оказалось неправдой...  
Роберт Л. Уэбер  
"Наука с улыбкой" (1992)

Данная тема в своем классическом виде подробно изложена в рекомендованных учебниках (см. программу курса). Ниже приведены некоторые особенности современных подходов.

По определению Лайнуса Полинга [13]:

"Мы будем говорить, что между двумя атомами или группами атомов имеется химическая связь в том случае, если силы, действующие между ними, приводят к образованию агрегата, достаточно стабильного, чтобы химик мог рассматривать его как независимое молекулярное образование."

В современных химических исследованиях благодаря распространению мощных ЭВМ широко применяются *неэмпирические квантовые* расчеты, в которых из экспериментальных данных используются только заряды ядер атомов. В неэмпирической

квантовой химии практически исчезло упоминание о типе гибридизации или порядках связей. Не используются и условные классификации (ионная, ковалентная, донорно-акцепторная, металлическая связь).

Таким образом, ситуация в химии сильно изменилась по сравнению с периодом создания первых теорий химической связи:

"Любую попытку применить математические методы при изучении химических вопросов следует рассматривать как абсолютно неразумную и противоречащую духу химии... Если когда-либо математический анализ займет в химии видное место – что, к счастью, почти невозможно – то это привело бы к быстрому и полному вырождению этой науки" [Огюст Конт, 1830 г.].

Тем не менее большинство теоретических представлений о химической связи, входящих в современные школьные и даже вузовские учебники, основаны на подходах, характерных для периода бурного развития квантовой механики, когда вычислительные возможности не позволяли реализовать все ее достижения:

"Физические законы, составляющие основу математической теории большей части физики и всей химии, таким образом, досконально изучены; трудность заключается лишь в том, что строгое применение этих законов приводит к уравнениям настолько сложным, что их невозможно решить. Поэтому желательно разработать на основе квантовой механики приближенные практические методы, с помощью которых можно было бы без лишних расчетов выяснять особенности систем, состоящих из атомов". [Dirac P.A.M., Proc. Roy. Soc.(London), **123**, 714 (1929).] [<sup>14</sup>]

Из возможных классификаций химической связи мы будем придерживаться только ее деления на крайние случаи – связь за счет в основном кулоновского взаимодействия между ионами (**ионная связь**) и связь за счет образования общих для двух или нескольких атомов электронных пар (**ковалентная связь**).

Определения этих типов химических связей есть практически в любом учебнике, так что на них мы останавливаться не будем.

### Приближенные модели

Уравнение Шредингера, как и основные законы термодинамики, не выводится из общих физических принципов; к нему можно прийти при помощи ряда правил, но это – не дедуктивный вывод.

Как решение уравнения Шредингера  $H\Psi = E\Psi$  отыскивается волновая функция  $\Psi$ . Ее физический смысл в том, что ее квадрат  $\Psi^2$  определяет плотность вероятности нахождения частицы в соответствующем месте пространства и позволяет рассчитать ее динамические характеристики.

Поскольку даже для системы из трех частиц не существует точного решения, приходится в случае расчетов сложных атомов и молекул вводить упрощающие предположения, т.е. рассматривать *модельные системы*.

В физическом смысле нет разницы между атомом и молекулой. Стабильность атома гелия и молекулы водорода обусловлены общими причинами. Тем не менее, объединение в стабильную "многочастичную" систему с несколькими атомными ядрами принято называть **химической связью**.

**Первое приближение** – самое точное (обычно его даже не считают приближением) – рассматриваются изолированные системы – атомы, молекулы без окружения.

Полный гамильтониан многочастичной системы включает три вклада:  
 $H_{\text{полн.}} = H_{\text{я}} + H_{\text{внеш.}} + H_{\text{внут.}}$



$H_{\text{я}}$  – кинетические и электростатические взаимодействия;

$H_{\text{внеш.}}$  – взаимодей. с внешними электр. и магн. полями;

$H_{\text{внут.}}$  – спиновые взаимодей. электронов и ядер.

Приближения двух типов: первые упрощают выражение для  $H_{\text{полн.}}$ , вторые упрощают расчетные интегралы (частные случаи конкретных методов).

**Второе приближение.** Почти во всех расчетных методах пренебрегают неэлектростатическими взаимодействиями  $H_{\text{внеш.}}$  и  $H_{\text{внут.}}$ . Расчет спин-спиновой и спин-орбитальной энергии важен в основном для магниторезонансной спектроскопии.

**Третье приближение – самое грубое.** Если учитывать электростатическое взаимодействие в па'рах электронов, нельзя получить точное решение дифференциального уравнения. Поэтому предполагают, что каждый электрон *самостоятельно* движется в электростатическом поле ядер и в усредненном по пространству и времени потенциале остальных электронов. Волновые функции, которые являются решением при этих приближениях, называются атомными или молекулярными **орбиталями** (АО или МО). При этом многоэлектронная функция должна удовлетворять принципу Паули (в системе нет двух электронов с одинаковыми одноэлектронными функциями).

**Известно**, что большинство стабильных молекул имеют четное число электронов и равный нулю полный спин. Это значит, что электроны занимают одинаковое число спиновых состояний А и В. Тогда многоэлектронную функцию описывают набором двухэлектронных функций со всеми одинаковыми состояниями, кроме спиновых. Такая наиболее устойчивая система называется системой с замкнутой оболочкой.

**Метод МО ЛКАО** (линейная комбинация атомных орбиталей).

Если *предположить*, что **а)** электрон "ощущает" потенциал ядра лишь вблизи этого ядра; **б)** электрон может быть описан модификациями функций – решений задачи для атома водорода, то можно построить систему **одноэлектронных функций – молекулярных орбиталей**. Дополнительно *предполагают*, что основную роль играют орбитали наименее связанных электронов атомов – валентные орбитали. Теоретическое обоснование таких предположений затруднительно, но модель наглядна.

При использовании водородоподобных орбиталей нужно помнить:

- а) При графическом изображении угловых частей атомных орбиталей (шары и гантели) указывается область математического пространства, в которой с *заданной* вероятностью (чаще 0,9) находится электрон. Заряд электрона не "размазан" в этой области!
- б) При изображении АО обязательно указывают знак волновой функции (+ или -) в отдельных частях АО. Знак важен для расчетов, но не имеет физического смысла.
- в) Для удобства расчетов часто используют одноэлектронные функции, простирающиеся на всю молекулу. Для построения таких молекулярных орбиталей используют не сами атомные орбитали, а их линейные комбинации – **гибридные орбитали**.
- г) В рамках рассмотрения гибридных МО важное значение имеет интеграл перекрывания между АО. АО должны обладать одинаковой симметрией по отношению к вращениям и отражениям и иметь близкие энергии. В таких терминах очень хорошо описываются соединения элементов 2-го периода.

**Метод ВС** (валентных связей). Ковалентная связь описывается функциями "локального синглетного" состояния. В расчетах по методу ВС пренебрегают интегралами перекрывания, и тогда важнейшим условием связи становится образование электронной пары с антипараллельными спинами. Волновая функция должна удовлетворять возникновению "локальных синглетных" состояний в областях связей.

Получаются качественно правильные результаты, но количественно МО лучше соответствуют эксперименту. Гибридизация улучшает результаты, так как можно выбрать ориентацию АО вдоль связи.

**Здравый смысл.** Электростатически стабильно состояние, когда электроны находятся между двумя ядрами. При этом спиновая функция по принципу Паули должна быть антисимметричной.

### Строение кристаллов и молекул

Точно определить структуру вещества, т.е. расположение атомов в нем, удалось впервые для кристаллических веществ с преимущественно ионной связью.

Ставшие уже привычными носителями информации лазерные диски переливаются на свету всеми цветами радуги. Это – прямое наблюдение дифракционной картины на объекте, у которого расстояние между бороздками на отражающей поверхности сопоставимо с длиной волны падающего света.

После открытия рентгеновских лучей в 1895 году немецкий физик Макс Лауэ предположил, что для излучения с длиной волны в несколько тысяч раз короче волн видимого света дифракционную картину можно будет наблюдать на правильных кристаллах, которые, по предположению, должны состоять из расположенных равномерными рядами атомов. Первые же эксперименты, выполненные на кристаллах медного купороса, подтвердили это предположение [15].

В 1912 г Лоуренс Брэгг определил по дифракционной картине, полученной на фотопластинке от рентгеновских лучей, структуру сфалерита (кубическая форма сульфида цинка). Его отец Уильям Брэгг изготовил первый рентгеновский спектрометр и в течение года Брэгги определили строение около 20 разных кристаллов.

Именно Брэгги показали, что кристаллы, например, хлорида натрия состоят не из молекул NaCl, как предполагалось ранее, а из расположенных определенным образом ионов натрия и ионов хлора. Таким образом, любой ионный кристалл можно считать гигантской молекулой, а выражающий его состав символ NaCl с относительной массой 58,5 надо называть не молекулой, а формульной единицей. Это относится к любым ионным кристаллам.

В настоящее время существуют различные виды рентгеноструктурного анализа, позволяющие изучать не только ионные монокристаллы, но и поликристаллические образцы, а также кристаллы ковалентных соединений.

Одновременно с развитием экспериментальных методов исследования строения вещества в первой половине XX века появились теории, позволяющие предсказывать химические свойства элементов и структуры образуемых ими соединений.

В 1913 г. Американский химик Гилберт Льюис предложил термин "металлическая связь" для объяснения структуры и свойств металлов. А в 1916 г. он же развил теорию кубического атома (правило октета) и предложил точечные формулы для атомов (электроны внешнего уровня обозначаются точками вокруг символа элемента).

Обозначения «по Льюису» не являются теорией в строгом смысле, скорее это удачные методические приемы. Точечные формулы широко используются в преподавании химии до сих пор; менее известны сейчас «кубические атомы», позволяющие очень наглядно показать взаимодействие между элементами главных подгрупп 2-го и 3-го периодов:

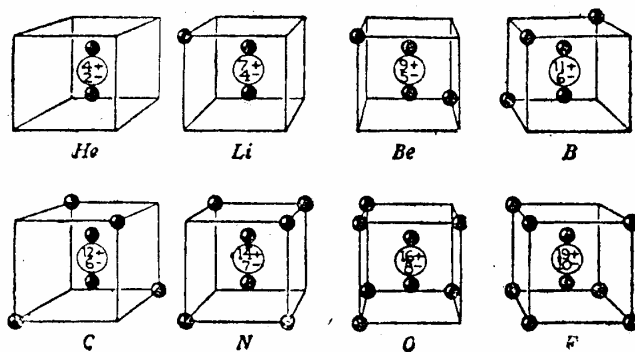


Рис. 32. Строения атомов по Льюису

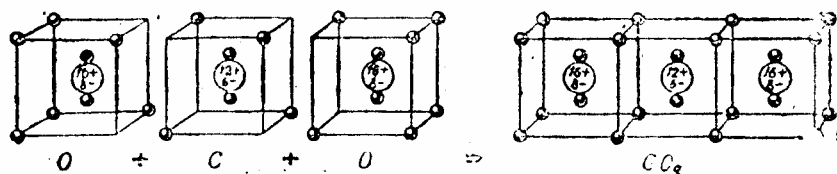


Рис. 34.

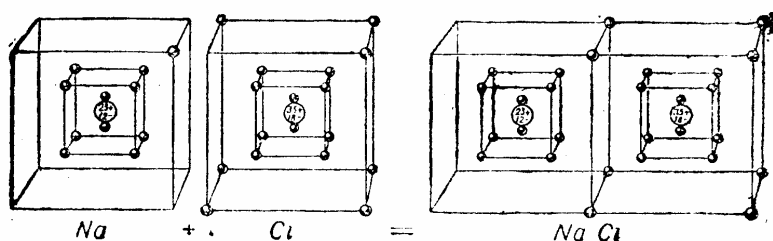


Рис. 35.

"Кубические атомы" по Льюису. Иллюстрации из "Рабочей книги по технической химии" В.В.Терновского под ред. В.Н.Верховского, 1932 г.

Разумеется, эти модели не могут быть универсальными, как и пропагандируемые в последнее время модели атомов Снелсона, представляющие атом в виде системы упругих колец – орбит электронов.

Для повышения уровня наглядности в преподавании (принцип наглядности в педагогике массовой школы ввел еще Ян Коменский в XVII веке) можно пользоваться любыми моделями при условии обязательного напоминания о том, что данная модель относится к реальности как карта местности к самой местности.

### Теория гибридизации

До сих пор школьников и студентов заставляют учить «правила гибридизации» и строить структуры молекул на основании «формы гибридных орбиталей». Однако следует помнить, что понятие «гибридизация» Лайнус Полинг ввел в практику преподавания как модельное представление для объяснения симметричной структуры связей атома углерода. Для объяснения геометрии соединений с кратными связями и относительной длины таких связей у углерода сам Л.Полинг пользовался системой тетраэдров и шаростержневыми моделями [16]:

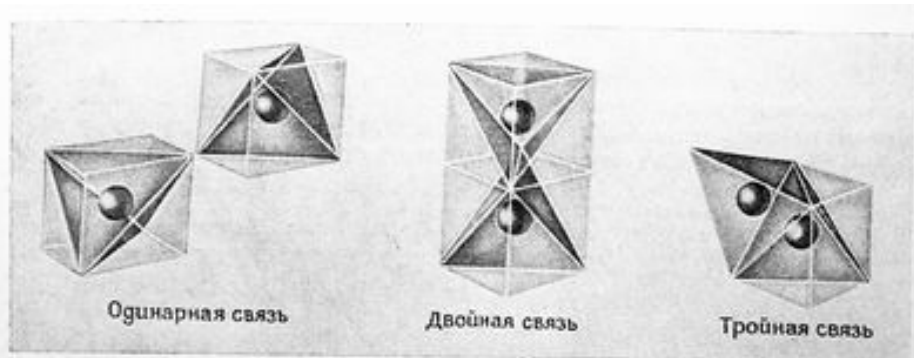


Рис. 6.11. Тетраэдрические атомы, образующие одинарную, двойную и тройную связи.

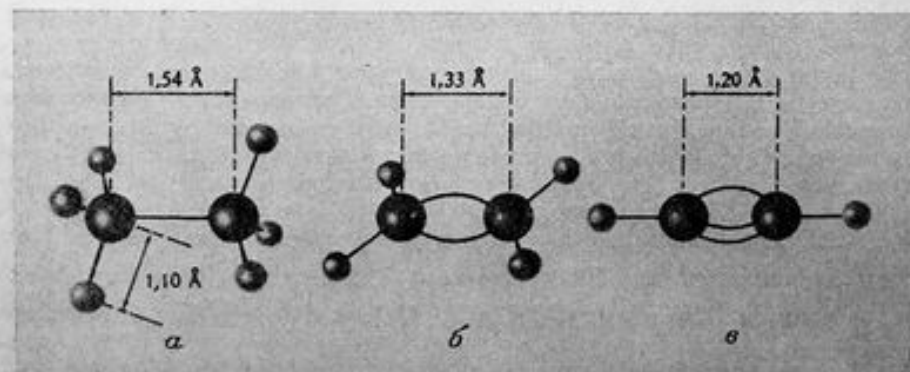


Рис. 6.12. Модели валентных связей в молекулах: а — этана  $C_2H_6$ , б — этилена  $C_2H_4$  и в — ацетилена  $C_2H_2$ .

Об относительности любых моделей при описании химической связи подробно и наглядно сказано в статье А.В.Шевелькова [17]. Например, про «гибридизацию» полезно помнить, что:

- Только у атомов элементов 2-го периода смешивание орбиталей реально.
- Реальная гибридизация как механизм, а не как модель, может проявляться только у элементов 2-го периода.
- Гибридизация с помощью математических операций помогает представить ковалентные связи направленными.

### Определение формы молекул по Гиллеспи Р., Харгиттаи И.

Одной из наиболее наглядных и удобных для преподавания является модель строения молекул, развитая Роналдом Гиллеспи и Иштваном Харгиттаи [18].

В 1940 г. Невил Сиджвик и Пауэлл предложили модель отталкивания электронных пар, которая впоследствии была развита Гиллеспи. Основные идеи этого подхода, приложимого только к соединениям непереходных элементов, сводятся к следующему:

1. Конфигурация связей, образуемых многовалентным атомом, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки, существующих как на связывающих, так и на несвязывающих МО.
2. Ориентация облаков плотности электронных пар, описываемых валентными орбиталями, определяется их максимальным взаимным отталкиванием.

Решение задачи о размещении максимально удаленных друг от друга точек, символизирующих центры тяжести облаков электронных пар, при числе точек от 2 до 12

приводит к возможным конфигурациям связей, перечисленным в таблице. Соответственно, легко представить геометрию молекул, имеющих такое расположение электронных пар.

Конфигурация связей центрального атома А в зависимости от числа электронных пар  $q$  на его валентных орбиталях

$q$	Конфигурация	$q$	Конфигурация
2	Линейная или уголковая	8	Квадратная антипризма
3	Равносторонний треугольник	9	Треугольная призма с тремя дополнительными вершинами
4	Тетраэдр	10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами
5	Тригональная бипирамида, квадратная пирамида	11	Икосаэдр без одной вершины
6	Октаэдр	12	Икосаэдр
7	Октаэдр с дополнительной вершиной		

Существуют **простые правила**, делающие модель Гиллеспи весьма эффективной:

- Неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем связывающая пара ординарной связи.
- Сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: E-E, E-X, X-X (E - неподеленная электронная пара, X- связывающая электронная пара).
- Объем связывающей электронной пары уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.
- Электронные пары двойной или тройной связей занимают больший объем, чем электронная пара ординарной связи.

Модель отталкивания электронных пар дает приближенный качественный метод предсказания структуры молекул.

**Пример:** определить форму молекулы  $H_2O$

Сначала определяем число электронов вокруг центрального атома. У кислорода 6 своих электронов, еще 2 предоставляют ему 2 атома водорода. Всего вокруг кислорода 8 электронов или 4 электронные пары. Эти пары расположены в пространстве максимально симметрично – считаем, что все они одновременно притягиваются к общему центру (кислород) и взаимно отталкиваются. Фигура, которую могут по таким законам образовать 4 шара – тетраэдр. На двух вершинах этого тетраэдра находятся ядра водорода, и между этими двумя вершинами угол может отличаться от тетраэдрического. Вывод: форма молекулы  $H_2O$  угловая, атомы водорода на концах угла.

Пример: определить форму молекулы  $SF_4$

Сначала определяем число электронов вокруг центрального атома. У серы 6 своих электронов, на образование связей с 4 атомами фтора фтор “предоставляет” еще 4 электрона для получения электронных пар. Всего вокруг центрального атома серы 10 электронов или 5 пар. Максимально симметричная фигура – тригональная бипирамида (два тетраэдра с общей гранью). Фторы располагаются у двух вершин центрального треугольника и на противостоящих вершинах “состыкованных” пирамид. Форма молекулы  $SF_4$  – “качели”, “ручной пулемет на ножках” или дисфеноид.

### Литература для более глубокого изучения:

1. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. Пер с чешс. – М.: Мир, 1979. – 504 с.
2. Хабердитцл В. Строение материи и химическая связь. Пер. с нем. – М.: Мир, 1974. – 296 с.
3. Гиллеспи Р., Харгиттаи И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул: Пер. с. англ. – М.: Мир, 1992. – 296 с.

### Дополнение 1 к лекции 7

#### *История создания теории химической связи*

**1852 г. Эдуард Франкланд** англ.(E.Frankland) (18.01.1825-1899) одновременно с открытием металлоорганических соединений ввел понятие валентности (без термина) (цинкалкилы в 1849 г) – "On a new series of organical bodies containing metals", Phil.Trans., 1852, p.417; Ann.Chem., 85, 329 (1853). Впервые показано на примере замещения кислорода в олове на этилы ( $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{SnO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ), что соединительная способность металла неизменна по отношению к совершенно разным группам. Ранее химики признали возможность замещения водорода на хлор в органических соединениях (Герман Кольбе, 1843-1845 г)

**1857 г. Август Фридрих Кекуле** нем.(A.F.Kekule) (7.09.1829-1896) расположил элементы по их "атомности" или "основности" – Ann.Chem., 104, 132, (1857) – впервые четырехвалентность углерода. Затем он вводит понятие С-С связь и выводит формулу для алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  – Ann.Chem., 106, 129, (1858). Циклическая формула бензола – Bull., 3, 98, (1865); Ann.Chem., 137, 129 (1866).

**1858 г. Станислао Канниццаро** итал.(S.Cannizzaro)(13.07.1826-1910) на основе закона Авогадро четко разграничил понятия "атом", "молекула", "эквивалент" – Nuovo Cimento, 7, 301 (1858).

**1861 г. Александр Михайлович Бутлеров** (15.09.1828-1886) ввел термин "структура" – Zeit.f.Chem., 1861, S.549 и решил проблему изомерии (на примере диброммасляной кислоты) – Bull. Soc. chim., 1864, p.100.

**1863 г. Эмиль Эрленмейер** нем.(R.A.C.E.Erlenmeyer) (28.06.1825-1909) предложил двойные и тройные связи между углеродами – Zeit.f.Chem., 1863, S.678.

**1868 г. Г. Вихельхауз** ввел термин "валентность".

**1874 г. Жозеф Ашиль Ле Бель** франц.(J.A.Le Bel) (24.01.1847-1930) и **Якоб Хендрик Вант-Гофф** голл.(J.H.van't Hoff) детально разработали теорию оптической изомерии из тетраэдра углерода – Bull., 1874, p.337; La chimie dans L'espace, Rotterdam, 1875.

**1893 г. Альфред Вернер** швейц.(A.Werner) (12.12.1866-1919) – понятие "дополнительной валентности" в комплексных соединениях – Zeit.anorg. Chem., 3, 267 (1893).

**1899 г. Иоганн Тиле** нем.(F.C.J.Thiele) (13.05.1865-1918) – понятие сопряжения двойных связей – Ann. Chem., 308, 333 (1899).

**1899 г. Рихард Абегг** нем.(R.Abegg) (9.01.1869-1910) и **Гвидо Бодлендер** нем.(G.Bodlander) (31.07.1855-1904) – понятия электросродства и электровалентности – Zeit.anorg. Chem., 20, 433, (1899). Сумма положительной и отрицательной электровалентностей элемента равна 8. (в 1897 г. Дж.Томсон открыл электрон).

**1908 г. Уильям Рамзай** англ.(W.Ramsay) (2.10.1852-1916) – идея о связи атомов посредством общего электрона.

**1913 г. Гилберт Льюис** амер.(G.N.Lewis) (23.10.1875-1946) предложил термин "металлическая связь".

**1914-1915 г. Джозеф Джон Томсон** англ.(J.J.Thomson) (1856-1940) и **Й.Штарк** – электронная валентность и понятие "валентный электрон".

**1916 г. Гилберт Льюис** (выше) – теория кубического атома (правило октета) и точечные формулы для атомов – J.Am.Chem.Soc., 38, 762, (1916).

**1919 г. Ирвинг Ленгмюр** амер.(I.Langmuir) (31.01.1881-1957) – понятия положительной, отрицательной и ковалентности – J.Am.Chem.Soc., 41, 868 (1919).

**1923 г. Йоханнес Бренстед** дат.(J.N.Bronstedt) (22.02.1879-1947) и **Гилберт Льюис** (выше) разработали протонную и электронную теории кислот и оснований. Льюис – идея мезомерии (резонанса).

**1925 г. Вернер Карл Гейзенберг** нем. (1901-1976) разработал матричную механику – первый вариант квантовой механики. 1927 г – принцип неопределенности. 1932 – протонно-нейтронная модель ядра. Нобелевская премия 1932г.

**1925 г. Вольфганг Паули** австр.(1900-1958) сформулировал принцип квантового запрета.

**1926 г. Эрвин Шредингер** австр. (12.08.1887-1961) опубликовал новый подход динамического описания микрочастиц (уравнение Шредингера).

**1927 г. Вальтер Гайтлер** нем.(W.H.Heitler) (2.01.1904) и **Фриц Лондон** нем.(F.London) (7.03.1900-1954) выполнили неэмпирический расчет молекулы водорода.

**Фридрих Гунд (Хунд)** нем.(F.Hund) (4.02.1896) сформулировал правила заполнения электронных оболочек и основы метода МО.

**Лайнус Полинг** амер.(L.C.Pauling) (28.02.1901) вывел значения ионных радиусов.

**1928 г. Лайнус Полинг** (выше) – теория резонанса и идея гибридизации атомных орбиталей.

**1929 г. Джон Леннард-Джонс** англ.(J.A.Lennard-Jones) (27.10.1894-1954) создал основы метода МО-ЛКАО.

**1931 г. Г.Уайт** – графические изображения s, p, d, f – орбиталей. **Ф.Гунд** (выше) – понятие о сигма и пи-связях.

**1931-1934 г. Лайнус Полинг** (выше) и **Дж.Слейтер** разработали метод ВС.

**1932 Лайнус Полинг** (выше) создал шкалу электроотрицательностей.

**1934 Лайнус Полинг** (выше) и **М.Хаггинс** ввели понятие ковалентных радиусов.

**1957 г. Роналд Гиллеспи** канад.(R.J.Gillespie) (24.08.1924) создал модель ОЭПВО.

**1969 г. Г.Шилл и К.Цюрхер** синтезировали трехзвенный катенан.

## Дополнение 2 к лекции 7

### Игра "Параллельный мир"

Для того, чтобы лучше понять роль "абстрактных" постулатов в окружающем нас мире, полезно переместиться в "Параллельный мир". Принцип простой: структура квантовых чисел немного искажается, затем на основе их новых значений строим периодическую систему параллельного мира. Игра будет удачной в том случае, если меняется только один параметр, не требующий дополнительных допущений по взаимосвязи квантовых чисел и уровней энергии.

Впервые подобная задача-игра была предложена школьникам на Всесоюзной олимпиаде в 1969 году (9 класс):

"Как бы выглядела периодическая система элементов, если бы максимальное число электронов в слое определялось формулой  $2n^2 - 1$ , а на внешнем уровне не могло бы быть больше семи электронов? Изобразите таблицу такой системы для четырех первых периодов (обозначив элементы их атомными номерами). Какие степени окисления мог бы проявить элемент N 13? Какие свойства соответствующего простого вещества и соединений этого элемента вы могли бы предположить?"

Такая задача слишком сложна. В ответе необходимо проанализировать несколько сочетаний постулатов, устанавливающих значения квантовых чисел, с постулатами о связи между этими значениями. При детальном разборе этой задачи мы пришли к выводу, что искажения в "параллельном мире" получаются слишком большими, и мы не можем корректно прогнозировать свойства химических элементов этого мира.

Мы в СУНЦ МГУ обычно используем более простую и наглядную задачу, в которой квантовые числа "параллельного мира" почти не отличаются от наших. В этом параллельном мире живут аналоги людей – **хомозоиды**.

#### Периодический закон и строение атома. Задача 1.

Хомозоиды живут в параллельном мире, имеющем следующий набор квантовых чисел:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$$

$$m_l = 0, +1, +2, \dots (+l)$$

$$m_s = \pm 1/2$$

Постройте первые три периода Их периодической таблицы, сохраняя наши названия для элементов с соответствующими номерами.

1. Чем умываются хомозоиды?
2. Чем напиваются хомозоиды?
3. Напишите уравнение реакции между Их серной кислотой и гидроксидом алюминия.

Анализ решения.

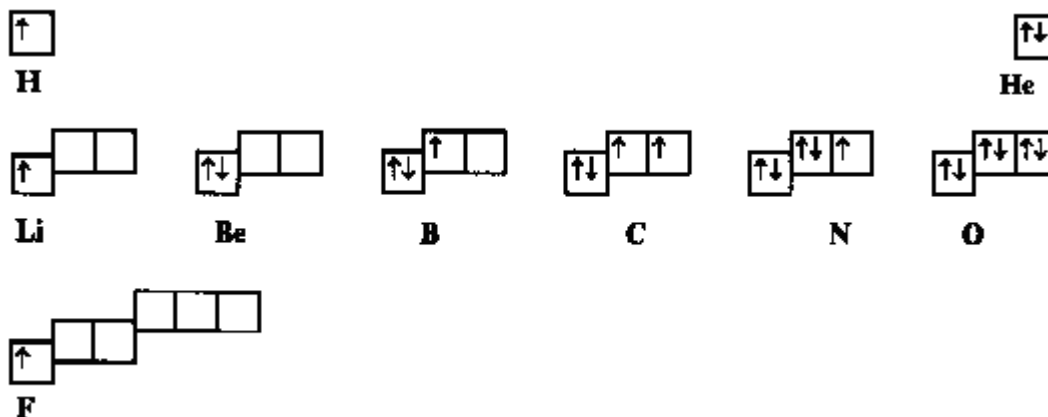
Строго говоря, нельзя изменить одно из квантовых чисел, не затрагивая остальных. Поэтому все описанное ниже – не истина, а учебная задача.

Искажение почти незаметно – магнитное квантовое число становится ассиметричным. Впрочем, это означает существование в параллельном мире однополюсных магнитов и другие серьезные последствия. Но вернемся к химии. В случае s-электронов изменений не происходит ( $l = 0$  и  $m_l = 0$ ). Следовательно, водород и гелий там те же самые. Полезно вспомнить, что по всем данным именно водород и гелий являются самыми распространенными элементами во Вселенной. Это позволяет допустить существование подобных параллельных миров. Однако для p- электронов картина меняется. При  $l = 1$  мы получаем два значения вместо трех: 0 и +1. Следовательно, имеется только две



p- орбитали, на которых можно разместить 4 электрона. Длина периода уменьшилась. Строим "клетки-стрелочки":

Построение Периодической таблицы параллельного мира:



Периоды, естественно, стали короче (в первом 2 элемента, во втором и третьем – по 6 вместо 8. Очень весело воспринимаются изменившиеся роли элементов (названия за номерами сохраняем специально): инертные газы O и Si, щелочной металл F. Чтобы не запутаться, будем обозначать **их** элементы только символами, а **наши** – словами.

Анализ вопросов задачи позволяет разобрать значение распределения электронов на внешнем уровне для химических свойств элемента. Первый вопрос простой – водород = H, а кислородом становится C. Все сразу соглашаются, что без галогенов (N, Al и т.д.) параллельный мир не обойдется. Ответ на второй вопрос связан с решением проблемы – почему у нас углерод является "элементом жизни" и что будет его параллельным аналогом. В ходе обсуждения выясняем, что такой элемент должен давать "наиболее ковалентные" связи с аналогами кислорода, азота, фосфора, серы. Приходится немного пойти вперед и разобрать понятия гибридизации, основного и возбужденного состояний. Результат такого обсуждения – аналог этилового спирта  $\text{VH}_2\text{VHCH}$ .

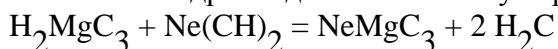
При этом становится очевидным, что в параллельном мире мы лишились прямых аналогов нашей 3-й и 5-й (или 2-й и 6-й) групп. Например, элементы 3 периода соответствуют:

натрий	магний	алюминий	кремний	фосфор	сера	хлор	аргон
F	Ne	–	Na	–	Mg	Al	Si

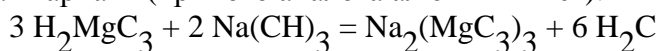
Максимальные степени окисления: Na(+3), Mg(+4), Al(+5); однако приоритетными являются химические свойства и их периодическое изменение, к тому же длина периода уменьшилась.

Тогда ответ на третий вопрос:

Серная кислота + гидроксид алюминия = сульфат алюминия + вода



Или как вариант (прямого аналога алюминия нет):



Главный результат описанного "путешествия в параллельный мир" – понимание того, что бесконечное разнообразие нашего мира вытекает из не очень большого набора относительно простых законов. Примером таких законов являются разобранные постулаты

квантовой механики. Даже небольшое изменение одного из них резко меняет свойства вещественного мира.

## Библиография к лекции 7

1. . Опубликовано: Загорский В.В. Вариант изложения в физико-математической школе темы "Строение атома и Периодический закон", Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева), 1994, т. 38, N 4, с.37-42; Загорский В.В. Строение атома и Периодический закон / "Химия" N 1, 1993 (прил. к газете "Первое сентября")
2. . Бекетов Н.Н. (1827-1911) , акад. Петерб. АН, термохимия, алюмотермия.
3. . Смирнов Г.В. Досье эрудита - М: ЗАО МК-периодика, 2001. - 256 с., стр. 40
4. . Отношение массы электрона к заряду более точно определил в 1896-1898 гг Вальтер Кауфман (1871-1947). Значение Кауфмана  $0,54 \cdot 10^{-11}$  кг/Кл; Томсона от 0,49 до  $0,9 \cdot 10^{-11}$  ; современное  $0,569 \cdot 10^{-11}$  кг/Кл. Однако Кауфман считал, что нельзя оперировать с сущностями, недоступными наблюдению (Э.Мах) .
5. . Нагаока Хантаро (1865-1950), основатель японской физики, член АН СССР с 1930 г.
6. . История эксперимента хорошо описана в книге: Вайнберг С. Открытие субатомных частиц: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 286 с., с.169-183
7. Нильс Хенрик Давид Бор (1885-1962). Нобелевская премия по физике 1922 г.
8. . Хабердитц В. Строение материи и химическая связь: Пер. с нем. – М.: Мир, 1974. – 296 с., с.52
9. . Генри Гвин Джефрис **Мозли** (1887-1915), англ. физик, создатель метода рентгеновской спектроскопии с использованием кристалла в качестве дифракционной решетки. Определил физический смысл Периодического закона – свойства элементов зависят от заряда ядра. Пошел добровольцем на первую мировую войну, погиб в возрасте 28 лет.
10. . Хабердитц В. Строение материи и химическая связь: Пер. с нем. – М.: Мир, 1974. – 296 с., с.49
11. . Витковская Н.М., Пупышев В.И. Квантовая химия В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с.
12. . Дэвис П. Суперсила: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 272 с., с.41
13. . Пупышев В.И. Современные представления о химической связи В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с.
14. Поль Адриен Морис Дирак (1902-1984) Нобелевская премия 1933 г.
15. . Полинг Л. Общая химия, М.: Мир, 1974, 846 с., стр. 70
16. . Полинг Л. Общая химия, М.: Мир, 1974, (амер. изд. 1970)846 с., стр. 151
17. . Шевельков А.В. Периодичность свойств и особенности химической связи. Наиболее неоднозначно трактуемые студентами и преподавателями закономерности неорганической химии.  
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/shevelkov/chembond.pdf>
18. . Гиллеспи Роналд, Харгиттаи Иштван Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул: Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 296 с.

---

<sup>1</sup>. Опубликовано: Загорский В.В. Вариант изложения в физико-математической школе темы "Строение атома и Периодический закон", Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И.Менделеева), 1994, т. 38, N 4, с.37-42; Загорский В.В. Строение атома и Периодический закон / "Химия" N 1, 1993 (прил. к газете "Первое сентября")

<sup>2</sup>. Бекетов Н.Н. (1827-1911) , акад. Петерб. АН, термохимия, алюмотермия.

<sup>3</sup>. Смирнов Г.В. Досье эрудита - М: ЗАО МК-периодика, 2001. - 256 с., стр. 40

<sup>4</sup>. Отношение массы электрона к заряду более точно определил в 1896-1898 гг Вальтер Кауфман (1871-1947). Значение Кауфмана  $0,54 \cdot 10^{-11}$  кг/Кл; Томсона от 0,49 до  $0,9 \cdot 10^{-11}$  ; современное  $0,569 \cdot 10^{-11}$  кг/Кл. Однако Кауфман считал, что нельзя оперировать с сущностями, недоступными наблюдению (Э.Мах) .

<sup>5</sup>. Нагаока Хантаро (1865-1950), основатель японской физики, член АН СССР с 1930 г.

<sup>6</sup>. История эксперимента хорошо описана в книге: Вайнберг С. Открытие субатомных частиц: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 286 с., с.169-183

<sup>7</sup> Нильс Хенрик Давид Бор (1885-1962). Нобелевская премия по физике 1922 г.

<sup>8</sup>. Хабердитц В. Строение материи и химическая связь: Пер. с нем. – М.: Мир, 1974. – 296 с., с.52

<sup>9</sup>. Генри Гвин Джефрис **Мозли** (1887-1915), англ. физик, создатель метода рентгеновской спектроскопии с использованием кристалла в качестве дифракционной решетки. Определил физический смысл Периодического закона – свойства элементов зависят от заряда ядра. Пошел добровольцем на первую мировую войну, погиб в возрасте 28 лет.

<sup>10</sup>. Хабердитц В. Строение материи и химическая связь: Пер. с нем. – М.: Мир, 1974. – 296 с., с.49

- 
- <sup>11</sup>. Витковская Н.М., Пупышев В.И. Квантовая химия В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с.
- <sup>12</sup>. Дэвис П. Суперсила: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 272 с., с.41
- <sup>13</sup>. Пупышев В.И. Современные представления о химической связи В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с.
- <sup>14</sup> Поль Адриен Морис Дирак (1902-1984) Нобелевская премия 1933 г.
- <sup>15</sup>. Полинг Л. Общая химия, М.: Мир, 1974, 846 с., стр. 70
- <sup>16</sup>. Полинг Л. Общая химия, М.: Мир, 1974, (амер. изд. 1970)846 с., стр. 151
- <sup>17</sup>. Шевельков А.В. Периодичность свойств и особенности химической связи. Наиболее неоднозначно трактуемые студентами и преподавателями закономерности неорганической химии.  
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/shevelkov/chembond.pdf>
- <sup>18</sup>. Гиллеспи Роналд, Харгиттаи Иштван Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул: Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 296 с.