

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук  
Кафедра общей химии

А. П. Чупахин

Общая химия.  
Химическая связь  
и строение вещества

Учебное пособие

Новосибирск  
2003

УДК 54  
ББК Г51/я73  
Ч 920

**Чупахин А. П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества:** Учеб. пособие / Новосибир. гос. ун-т. Новосибирск, 2003. 168 с.

Пособие по общей химии содержит материал, традиционно включаемый в первую часть курса: атомное ядро и радиоактивность, строение атома, молекулы и ковалентная связь, химическая связь в конденсированном состоянии вещества. Его особенностью является изложение всех вопросов, начиная с нулевого уровня, без опоры на школьную программу. Для всех вводимых понятий, включая самые элементарные, даны определения. Вместе с этим довольно популярная форма сочетается с достаточной строгостью изложения. Каждый тематический раздел заканчивается вопросами для самопроверки, предназначенными помочь студенту в усвоении материала. Несколько глубже, чем это обычно принято в подобных курсах, представлены вопросы химической связи в кристаллах, особенно классификация твердых тел по электронной проводимости и нестехиометрические соединения. Это связано с тем, что издание в первую очередь предназначено для изучающих в НГУ общую химию студентов геолого-геофизического факультета, а для геологов в большей степени важны химические процессы именно в конденсированном состоянии. Пособие может оказаться полезным и для первокурсников факультета естественных наук, для вузовских и школьных преподавателей химии.

Рецензент  
канд. хим. наук, доц. Н. Н. Булгаков

© Новосибирский государственный  
университет, 2003  
© А. П. Чупахин, 2003

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений.....	5
Об изучении курса общей химии и данном пособии.....	6
Введение: представление о корпускулярно-волновом дуализме	7
1. АТОМНОЕ ЯДРО. ИЗОТОПЫ. РАДИОАКТИВНОСТЬ....	9
1.1. Элементарные частицы и атомное ядро. Дефект масс.....	9
1.2. Химические элементы.....	12
1.3. Моль, молярная масса.....	13
1.4. Радиоактивность.....	16
1.5. Геохронология. Ядерные реакции. Нуклеосинтез в природе	20
2. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА.....	24
2.1. Двойственная природа электрона. Квантовые числа.....	24
2.2. Атомные орбитали. Энергетические уровни.....	27
2.2.1. Атом водорода и одноэлектронные частицы.....	28
2.2.2. Многоэлектронные частицы.....	35
2.3. Электронные конфигурации одноатомных частиц.....	41
2.3.1. Нейтральные атомы в основном состоянии.....	41
2.3.2. Атомы в возбужденном состоянии и ионы.....	43
2.4. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.....	46
3. МНОГОАТОМНЫЕ ЧАСТИЦЫ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	55
3.1. Обменный механизм образования ковалентной связи. Структурные и электронные формулы.....	55
3.2. Ковалентность.....	60
3.3. Донорно-акцепторный механизм образования связи.....	65
3.4. Геометрия молекул: гибридизация атомных орбиталей.....	67
3.5. Ориентация связывающих пар: $\sigma$ - и $\pi$ -связи. Сопряжение...	71
3.6. Геометрия молекул: отталкивание электронных пар.....	76
3.7. Электроотрицательность. Полярность связи.....	85
3.8. Молекулы – заключение.....	89
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ.....	91
4.1. Ковалентные кристаллы.....	92
4.2. Ионная связь и ионные кристаллы.....	94
4.3. Межмолекулярные взаимодействия и молекулярные кристаллы	97
4.3.1. Диполь-дипольные взаимодействия.....	97
4.3.2. Молекулярные кристаллы.....	100

4.3.3. Водородная связь.....	102
4.4. Зонная теория, металлическая связь и металлы.....	105
4.4.1. Представление о зонной теории.....	106
4.4.2. Металлы.....	113
4.5. Сравнение разных типов связи.....	116
4.6. Агрегатные (фазовые) состояния вещества и химическая связь	123
4.6.1. Газ.....	123
4.6.2. Жидкость.....	124
4.6.3. Твёрдое состояние.....	126
4.6.4. Химические изменения при изменении агрегатного состояния.....	128
4.7. Нестехиометрические соединения и дефекты решётки.....	131
5. СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ .....	137
5.1. Длина связи и эффективные радиусы атомов и ионов .....	137
5.1.1. Ковалентные радиусы.....	138
5.1.2. Ионные радиусы.....	140
5.1.3. Металлические радиусы.....	144
5.1.4. Вандерваальсовы радиусы.....	147
5.2. Эффективные заряды атомов.....	149
5.3. Валентность.....	152
5.4. Энергия связи.....	155
5.5. Химическая связь и Периодическая система элементов.....	160
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	165
Комментарий к библиографическому списку.....	166

### Список сокращений

АО	–	атомная орбиталь
ВС	–	валентные схемы (валентные связи)
ГАО	–	гибридизация атомных орбиталей (или гибридная АО)
ДНК	–	дезоксирибонуклеиновая кислота
ЗЗ	–	запрещённая зона
КО	–	кристаллическая орбиталь
КЧ	–	координационное число
МО	–	молекулярная орбиталь
н. у.	–	нормальные условия
НП	–	неподелённая пара
ПС	–	периодическая система элементов
СГСЕ	–	система единиц г-см-с
СП	–	связывающая пара
СЧ	–	стерическое число
ТБП	–	тригональная бипирамида
ФП	–	фазовые переходы
ЦА	–	центральный атом
Э	–	элемент
ЭО –	–	электроотрицательность
ЭП –	–	электронная пара

## Об изучении курса общей химии и данном пособии

Шире подходы! Глубже основы! Выше уровни!

Курс общей химии, как и любой другой, лучше всего изучать по хорошим учебникам (см. библиографический список в конце пособия). Но опыт чтения курса на ГГФ НГУ в течение шести последних лет показывает, что многие студенты не хотят (или не могут) читать и воспринимать учебники. С учетом реалий преподавания в средней школе материал изложен так, чтобы его можно было изучать с нуля, без опоры на школьные курсы (конечно, хотелось бы, чтобы читатель знал о существовании таких фундаментальных законов природы, как законы сохранения массы, заряда и энергии). Поэтому даны определения почти всех химических понятий, включая достаточно очевидные и те, которые должны быть известны из школьного курса химии.

При изучении курса главное – уяснить *основные понятия*. Они выделены *жирным курсивом*, их формулировки – *прямым жирным шрифтом*. Именно недостаточное усвоение основных понятий, т. е. «простых» (по терминологии студентов) вещей, чаще приводит к недостаточному овладению учебными курсами, чем непонимание «сложных» вопросов! Не столь важные *понятия* (или выходящие за рамки курса) выделены *курсивом*. Критерий усвоения материала – способность самостоятельно решать задачи; первый этап этого – ответы на вопросы для самопроверки в конце подразделов.

Многих неточностей удалось избежать благодаря прочитавшим рукопись Г. И. Шамовской и особенно Н. Н. Булгакову, более 80 учённых замечаний которого существенно улучшили изложение материала. Выражаю им глубокую искреннюю благодарность. Благодарю всех коллег по кафедре общей химии за дискуссии и приятную творческую атмосферу (жаль, нельзя упомянуть всех, список будет слишком длинным). Не могу не назвать своих учителей – А. Н. Голубенко, Л. Ф. Крылову, М. Ф. Могилёвкину.

## Введение: представление о корпускулярно-волновом дуализме

Химики лучше других понимают, как устроен мир.  
*Л. Полинг, нобелевский лауреат*

Современные представления о том, что физические и химические свойства веществ определяются электронным строением составляющих их атомов, сформировались за достаточно короткий для истории период – два-три первых десятилетия XX в. До этого в физике существовала резкая граница между веществом и полями (излучением). Движение частиц вещества (корпускул) описывалось законами классической механики Ньютона: частицы характеризуются определенными значениями массы покоя  $m$ , скорости  $v$ , импульса  $mv$ , кинетической энергии  $mv^2/2$ , занимают в пространстве *точно определённый объём*. Излучение не имеет массы покоя, характеризуется *непрерывно* изменяющимися длиной волны  $\lambda$ , частотой  $\nu$  и т. д., его движение подчиняется волновой механике (способность к дифракции, интерференции и т. п.).

Открытие Дж. Дж. Томсоном электрона (1897), Э. Резерфордом атомного ядра (1911) и гипотеза М. Планка о **квантовом (т. е. дискретном)** характере излучения (1900) вызвали пересмотр представлений о строении атомов, приведший к возникновению новой механики – квантовой, согласно которой не только **излучения имеют квантовый характер** (при определенных условиях **проявляют свойства частиц**), но и **малые частицы могут проявлять свойства волны**.

Дискретность излучения проявляется в том, что его энергия может принимать только определенные значения (**уравнение Планка**):

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

где  $\nu$  – частота излучения;  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;  $c = 3,00 \cdot 10^8$  м/с – скорость света;  $\lambda$  – длина волны. Чем больше частота и меньше длина волны электромагнитного излучения (в частности, видимого света), тем больше его энергия.

Критерием проявления волновых свойств частиц может служить то, что любой движущейся частице можно приписать такие сугубо волновые характеристики, как длина волны и частота. Импульс и энергия частицы (корпускулярные свойства) связаны с волновыми

свойствами уравнением де Бройля  $\lambda = h/mv = h/(2mE)^{1/2}$ , где  $m$  – масса частицы;  $v$  – ее скорость;  $E$  – энергия. Чем меньше масса частицы, тем больше ее длина волны. Для макрочастиц (падающий кирпич, летящая пуля и т. п.) длина волны гораздо меньше их размеров. Нет нужды учитывать наличие у таких частиц волновых свойств (точнее, при таких массах и скоростях их просто нет; например, для пули  $\lambda \approx 10^{-32}$  м). А вот для электрона в атоме (а химические реакции – это и есть движение электронов в веществе) величина  $\lambda \approx 10^{-10}$  м, что гораздо больше размеров электрона, и без рассмотрения его волновых свойств невозможно понять строение атомов, молекул и протекание химических процессов.

Итак, и частицы, и излучение (волны) имеют двойственную природу, называемую **корпускулярно-волновым дуализмом**.



# 1. АТОМНОЕ ЯДРО. ИЗОТОПЫ. РАДИОАКТИВНОСТЬ

Я атом Вселенной, я вечно живу!  
Н. А. Морозов. «Атом жизни»

## 1.1. Элементарные частицы и атомное ядро. Дефект масс

Согласно представлениям современной физики, вещество состоит из мельчайших элементарных частиц. Из них самыми важными для химии являются три: положительно заряженные **протоны**, нейтральные **нейтроны**, отрицательно заряженные и гораздо более легкие (примерно в 2000 раз) **электроны**. Их важнейшие свойства приведены в табл. 1 (понятие *атомная единица массы, а. е. м.*, дано в подразд. 1.3, *спин* будет определен в следующем разделе).

Таблица 1

Свойства элементарных частиц

Название, обозначение	Заряд		Масса		Спин ед. $\hbar$
	ед. СГСЕ	Кл	а. е. м.	кг	
Протон, p	+1	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	1,00727647	$1,6726485 \cdot 10^{-27}$	$\pm 1/2$
Нейтрон, n	0	0	1,00866501	$1,6749543 \cdot 10^{-27}$	$\pm 1/2$
Электрон, e	-1	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	0,00054858	$9,109534 \cdot 10^{-31}$	$\pm 1/2$
Позитрон, e <sup>+</sup>	+1	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	0,00054858	$9,109534 \cdot 10^{-31}$	$\pm 1/2$

**Позитрон** – это антиэлектрон; он обладает точно такими же характеристиками, как и электрон, но представляет антивещество, которое при контакте с веществом полностью уничтожается (аннигилирует), с полным превращением всего вещества и антивещества в энергию в виде излучения.

Элементарные частицы лишены индивидуальных черт, это универсальные «кирпичики», из которых построены атомы всех химических элементов. В свою очередь, из атомов состоят все вещества (соединения) – от металлов и кристаллов алмаза до определяющих нашу индивидуальность молекул ДНК.

Электроны и протоны – стабильные частицы. Свободный нейтрон – нестабилен, распадается на протон и электрон (об этом в подразд. 1.4).

**Вследствие ядерных сил** (в физике принят термин *сильные взаимодействия*), действующих на очень малых расстояниях (менее  $10^{-15}$  м), **протоны и нейтроны** (эти тяжелые частицы объединяют термином *нуклоны*) **могут объединяться в атомные ядра**. В свою очередь, **положительно заряженные ядра и отрицательно заряженные электроны образуют удерживаемые вместе электрическими силами атомы**. Хотя эти силы значительно слабее, они действуют на больших расстояниях, чем ядерные.

Приблизительный размер атома  $10^{-10}$  м, или 1 Å. Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, имеет размер всего примерно  $10^{-14}$  м и занимает только  $\sim 10^{-10}$  % объема атома, но содержит более 99,95 % массы атома. Большую часть пространства в атоме занимает электронная оболочка, содержащая в нейтральном атоме столько же электронов, сколько имеется в ядре протонов. Электронное строение атома рассматривается в разд. 2.

Как правило, атомные ядра и атомы – устойчивые образования, чтобы разрушить их, требуется затратить энергию. Ядерные силы превосходят электростатические взаимодействия между электроном и ядром на несколько порядков, поэтому для разрушения ядер требуется гораздо большая энергия (примерно 1000 МэВ\*), чем для разрушения атомов (примерно 1000 эВ). Соответственно при образовании стабильных ядер из элементарных частиц выделяется примерно на шесть порядков большая энергия, чем при образовании атомов из ядер и электронов.

Энергия и масса любой частицы связаны **уравнением Эйнштейна**

$$E = mc^2 \quad (2)$$

( $c$  – скорость света). Следовательно, если известна выделяющаяся при образовании атомного ядра энергия, можно рассчитать, насколько масса ядра будет меньше суммы масс составляющих ядро нуклонов:  $\Delta m = \Delta E/c^2$ .

**Это изменение массы**  $\Delta m = Zm_p + Nm_n - M_{\text{я}}$ , где  $Z$  и  $N$  – количество протонов и нейтронов в ядре,  $m_p$ ,  $m_n$ ,  $M_{\text{я}}$  – массы протона, нейтрона и ядра соответственно, называется **дефектом масс**. В слу-

---

\*Электронвольт, эВ, – энергия, получаемая электроном после прохождения разности потенциалов 1 В; 1 эВ =  $1,60 \cdot 10^{-19}$  Дж = 96,5 кДж/моль.

чае состоящего из двух протонов и двух нейтронов ядра гелия  $\Delta m = (2 \cdot 1,67265 + 2 \cdot 1,67495 - 6,64679) \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 0,0484 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ , что составляет примерно 0,7 % от полной массы покоя этого ядра, т. е. достаточно большую величину, которую нельзя не учитывать. Энергия связи ядра равна  $0,0484 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \times (3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = 4,36 \cdot 10^{-12} \text{ Дж} = 28,1 \text{ МэВ}$ , или примерно 7 МэВ на один нуклон.

Строго говоря, любые процессы с выделением или поглощением энергии должны сопровождаться и изменением массы; но величина этих изменений обычно (например, при любых химических процессах) незначительна; так, характерные величины изменения энергии для химических реакций составляют не более 10 эВ или  $1,6 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$  на реагирующую частицу (сравните с приведенными выше величинами – они отличаются примерно в миллион раз, отсюда традиционное выражение мощности ядерных боеприпасов в Мт тротила). Соответственно и относительное изменение массы при химических реакциях составляет всего лишь менее чем  $10^{-6} \%$ , что невозможно зафиксировать, да и не важно для описания и понимания химических процессов.

Полное превращение массы покоя в энергию образующихся фотонов возможно при взаимодействии (аннигиляции) пары частица–античастица (электрон–позитрон, нейтрон–антинейтрон и т. п.).

#### Вопросы для самопроверки

1. Чем отличаются протон и нейтрон?
2. Какой заряд имеет антипротон?
3. Различимы ли электроны? протоны? атомные ядра?
4. Оцените плотность вещества в атомном ядре, в  $\text{г/см}^3$ .
5. Из сравнения массы нейтрона и суммы масс протона и электрона определите, сопровождается ли превращение  $n \rightarrow p + e$  выделением или поглощением энергии.
6. Оцените (в Мт тротила) мощность «гипербомбы», основанной на аннигиляции 1 кг вещества и антивещества.
7. Сравните порядки величин сил различной природы, возникающих между двумя протонами в ядре: тяготения, электрического отталкивания и ядерных (при необходимости используйте школьный учебник физики).

## 1.2. Химические элементы

Химическое единство мира, единство химических элементов есть научный факт.

*В. И. Вернадский*

В нейтральном атоме количества протонов и электронов равны. При удалении от атома одного или нескольких электронов образуется положительно заряженный **ион (катион)**, при присоединении – отрицательный **ион (анион)**. Заряд частицы обозначается в правом верхнем индексе символа элемента (например,  $\text{Li}^+$  – катион лития, т. е. частица, ядро которой имеет 3 p и 2 e;  $\text{O}^{2-}$  – двухзарядный анион кислорода, т. е. частица из 8 p и 10 e).

Атом – это мельчайшая частица, в которой уже проявляются индивидуальные свойства вещества (с другой стороны, при уменьшении количества вещества, атом – мельчайшая частица, еще сохраняющая индивидуальные свойства вещества). Этими индивидуальными свойствами обладают **химические элементы – частицы с одинаковым количеством протонов**, называемым **атомным номером, Z**.

Элементы могут быть пронумерованы. Первый по порядку элемент водород,  ${}_1\text{H}$ , состоит из одного протона и одного электрона, второй – гелий,  ${}_2\text{He}$ , – из двух протонов, двух электронов и одного или двух нейтронов и так далее. Суммарное число протонов и нейтронов называют **массовым числом, A**. Многие элементы имеют атомы, отличающиеся по количеству нейтронов и, следовательно, **A**. **Частицы одного элемента с различным массовым числом называют изотопами.**

**Частицы с одинаковыми массовыми числами, но разными атомными номерами, называются изобарами.**

Массовое число принято указывать при записи символа элемента в левом верхнем индексе, например:  ${}^4\text{He}$  и  ${}^3\text{He}$  – изотопы гелия, содержащие два и один нейтрон в атоме соответственно. Для изотопов водорода приняты специальные названия – дейтерий и тритий и символы  $\text{D} \equiv {}^2\text{H}$  и  $\text{T} \equiv {}^3\text{H}$ . Атомный номер указывается в левом нижнем индексе, и в принципе можно обойтись без символов элементов; вместо H –  ${}_1\text{Э}$ , вместо  ${}^2\text{H}$  –  ${}_1^2\text{Э}$ , вместо  ${}^{13}\text{C}$  –  ${}^{13}_6\text{Э}$ , вместо O –  ${}_8\text{Э}$  и т. д. Но исторически сложилось так, что названия и символы элементов

часто связаны с известными именами или обстоятельствами, появились задолго до того, как было установлено строение атома. Символы элементов состоят из одной или двух латинских букв.

Вопросы для самопроверки

1. Различимы ли атомы водорода? атомы изотопа  $^1\text{H}$ ?
2. Совпадают ли заряд ядра и атомный номер?
3. Как образуются катионы – присоединением к ядру протонов или удалением электронов?
4. Равны ли у атома  $^6\text{Li}$  и иона  $^7\text{Li}^+$  заряд ядра? число электронов?
5. Из каких элементарных частиц состоит  $^{64}\text{Cu}^{2+}$ ?
6. В какой частице больше электронов –  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  или  $\text{F}$ ?
7. Приведите примеры изотопов и изобар.
8. Перечислите теоретически возможные изобары для  $A = 4$ .
9. Сколько и каких одноатомных частиц можно собрать из двух протонов, двух нейтронов и двух электронов?

### 1.3. Моль, молярная масса

Важнейшее понятие химии – **МОЛЬ**. Дело в том, что в большинстве химических соединений атомы разных элементов находятся в определенных, как правило, целочисленных соотношениях (например, в воде на один кислород приходится два водорода; в спирте  $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 2 : 6 : 1$ ). Поэтому для количественного описания химических превращений удобнее измерять вещество не по массе (в граммах или килограммах), не по объёму, а в некоторых эквивалентах, кратных количеству атомов. Таким универсальным эквивалентом оказался моль.

**Моль** – количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (атомов, ионов, молекул), сколько содержится атомов в 12 г (ровно) изотопа  $^{12}\text{C}$ , равное *постоянной (числу) Авогадро*  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ . Число Авогадро связано с другими фундаментальными константами:  $N_A = R/k$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $k$  – константа Больцмана.

Конечно, конкретное значение  $N_A$  могло быть любым ( $6,02 \cdot 10^{23}$  получилось из той посылки, что один моль  $^{12}\text{C}$  имеет массу 12 г; в любом случае нужно было договориться о каком-то конкретном зна-

чений количества атомов в моле). **Важно, что значение  $N_A$  равно количеству атомов** в определённом количестве вещества. Число Авогадро безусловно следует запомнить любому, кто хочет освоить химию, все остальные константы можно брать из справочников. **Масса моля вещества** – очень важная характеристика, поэтому его выделяют как особое понятие – *молярная масса*.

Конечно, при проведении синтеза или анализа вещества его всё равно придется взвешивать на весах, т. е. определять вес (массу) – приборы, проградуированные в молях, пока не изобретены, но без этого понятия изложение и восприятие химии было бы значительно сложнее. А пересчитать моль в массу и наоборот несложно. Соотношения между массой вещества  $m$ , молярной массой  $M$ , количеством молей  $\nu$  и количеством частиц (структурных единиц)  $N$  следующие:  $\nu [\text{моль}] = m[\text{г}]/M[\text{г/моль}]$ ;  $N = \nu [\text{моль}] \cdot N_A [\text{моль}^{-1}]$ .

В молях можно измерять и частицы (электроны, протоны, ионы).

Понятно, что молярная масса изотопа  $^{12}\text{C}$  равна 12 г/моль точно; молярная масса протона 1,073 г/моль, электрона 0,000549 г/моль (см. табл. 1) и т. п.

Массу атомов (молекул, элементарных частиц) в химии удобнее выражать не в граммах или килограммах, а в специальных единицах измерения, связанных с молем. *Атомная единица массы (а. е. м.) равна 1/12 массы легкого изотопа углерода* (т. е.  $^{12}\text{C}$ ; значение 1/12 также сложилось исторически).

Из приведённых соотношений можно вычислить массу отдельных атомов и молекул в граммах, для чего молярную массу следует разделить на число Авогадро.

Таким образом, масса одного атома  $^{12}\text{C}$  равна 12 а. е. м. точно! Массы протона и электрона – 1,073 и 0,000549 а. е. м., а массовые числа 1 и 0 соответственно. Соотношение между а. е. м. и граммами Вы можете определить сами, используя значение  $N_A$ .

Многие природные вещества содержат различные изотопы в их естественных (природных) соотношениях. Например, природный углерод состоит из двух изотопов –  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ , с содержанием последнего 1,1 %, т. е. в любом (не слишком малом) количестве вещества, 98,9 % атомов будут представлять  $^{12}\text{C}$ , а 1,1 % –  $^{13}\text{C}$ . Естественно, что масса атомов различных изотопов различна. Из-за этого молярные массы  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  и природного углерода (смесь

$0,989 \text{ }^{12}\text{C} + 0,011 \text{ }^{13}\text{C}$ ) также отличаются. В соответствующей клетке таблицы Менделеева рядом с символом углерода С стоит число 12,011 – молярная масса углерода, т. е.  $M(\text{C}) = 12,011 \text{ г/моль}$ . Понятно, что не существует атомов углерода, имеющих такую массу:  $12,011 \text{ а. е. м.} = 0,989 \times 12 + 0,011 \times 13,0034$  – это среднее значение.

Для всех изотопов, кроме  $^{12}\text{C}$ , масса атомов в а. е. м. (и соответственно молярная масса) не является круглой цифрой, так как складывается из массы ядра (суммарная масса нуклонов минус дефект масс) и массы электронов (массы элементарных частиц указаны в табл. 1). Поскольку массы нуклонов близки к 1 а. е. м., дефект масс и суммарная масса электронов много меньше 1 а. е. м. и к тому же примерно компенсируют друг друга, то для тех элементов, которые встречаются в природе в виде единственного изотопа (F, Al, P и др.), значение молярной массы близко к целым числам; для остальных элементов, в зависимости от количества и содержания изотопов, может принимать любые дробные значения, например 63,55 для Cu.

#### Вопросы для самопроверки

1. Что такое моль?
2. Выразите 1 г в а. е. м. и наоборот.
3. Чему равна масса атома  $^{12}\text{C}$  в г?
4. Совпадают ли понятия *атомная масса* и *массовое число*?
5. Чему равны атомные номера и массовые числа нейтрона и позитрона?
6. Сколько атомов  $^{12}\text{C}$  содержится в 1 г изотопа?
7. Где больше атомов – в 1 моль изотопа  $^{12}\text{C}$  или в 1 моль природного С?
8. Где больше атомов – в 1 г изотопа  $^{12}\text{C}$  или в 1 г природного С?
9. Глядя в Периодическую систему элементов, найдите 2–3 элемента, находящиеся в природе преимущественно в виде одного изотопа, и 2–3, заведомо состоящие из нескольких изотопов.
10. Природный хлор состоит из  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ . Приняв атомные массы изотопов округленно за 35 и 37 г/моль, найдите примерное процентное содержание изотопов в природном хлоре.

## 1.4. Радиоактивность

Ядро – не просто совокупность нуклонов, оно обладает определенным строением, рассмотрение которого выходит за рамки нашего курса и пособия. Выделим только важные для геологии следствия.

Свойства ядер зависят от количества образующих их протонов и нейтронов и их соотношения. Энергия связи ядер (на один нуклон) с ростом массового числа сначала растет, а потом падает; наиболее прочные ядра – для  $A$  от 40 до  $\sim 120$ , примерно от  $^{40}\text{Ar}$  до  $^{119}\text{Sn}$ , среди которых самое прочное ядро –  $^{56}\text{Fe}$  (рис. 1). Здесь и далее выделяющаяся энергия отрицательна, затраченная – положительна.

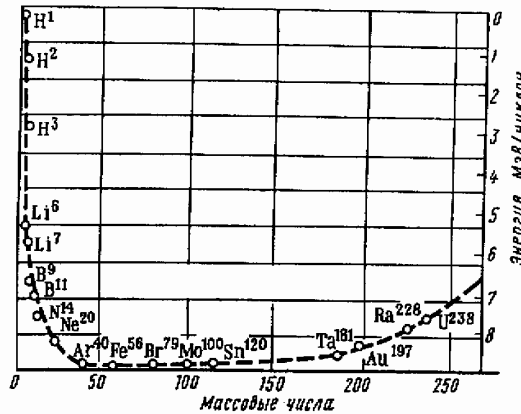


Рис. 1. Зависимость энергии связи нуклонов в ядре от  $A$ ; кривая сглажена, выпадающие точки ( $^4\text{He}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{28}\text{Si}$  и др. не приведены)

На фоне этой общей закономерности выделяются ядра, в которых число протонов  $Z$  или число нейтронов  $A - Z$  равно одному из так называемых *магических чисел* – 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82 (плюс 40, 126, 152 – только для нейтронов). Это *магические ядра*. Наиболее устойчивы и распространены в природе ядра (и соответствующие химические элементы), в которых и число протонов, и число нейтронов – магические. Это *дважды магические ядра*:  $^4\text{He}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Существует гипотеза о том, что в земной коре могут находиться сверхтяжелые дважды магические элементы с  $Z = 114$  или 126 и числом нейтронов 184.

Большинство природных изотопов стабильны. У всех элементов от  $^1\text{H}$  до  $^{83}\text{Bi}$  (кроме  $^{43}\text{Tc}$  и  $^{61}\text{Pm}$ ) имеются устойчивые изотопы, атомы которых сохраняют свои ядра (т. е. неизменный набор протонов



и нейтронов) в течение многих миллиардов лет. Так что не будет преувеличением предположение о том, что такие атомы – ровесники как минимум возникновения нашей планеты, а может быть, и еще более древние... Согласитесь, любопытно было бы узнать, где были, в составе какого вещества (или одиноко летели по черным просторам Вселенной?), атомы углерода или азота Вашего организма несколько миллиардов лет назад...

Устойчивость ядер изотопов зависит от соотношения количества нейтронов и протонов. Для легких элементов обычно самые устойчивые и распространенные изотопы с  $Z = N = A - Z$ :  ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{14}\text{N}$ ,  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{20}\text{Ne}$ . С увеличением  $Z$  более устойчивы изотопы со все большим относительным количеством нейтронов (превышающим количество протонов в 1,5 – 1,6 раза для  $Z \geq 90$ ). Все природные и искусственные изотопы с  $Z > 83$  (начиная с Po) – неустойчивы.

Это **явление превращений неустойчивых ядер в другие, более устойчивые, с выделением легких частиц** (электронов, позитронов или ядер  ${}^4\text{He}$ , называемых  $\alpha$ -частицами), а также электромагнитного излучения, называется **радиоактивным распадом** (от лат. *radio* – излучаю, *radius* – луч, *actions* – активность). При радиоактивном распаде происходит самопроизвольное, т. е. без каких-либо внешних воздействий, превращение ядра в другое/другие ядро/ядра вследствие ядерных взаимодействий; изменение электронных оболочек при этом носит сопутствующий характер.

В зависимости от того, какие легкие частицы испускаются при радиоактивном распаде, выделяют различные типы радиоактивного распада:  **$\alpha$ -**,  **$\beta$ - или  $\beta^+$ -распад** (иногда выделяют как отдельный тип **электронный захват**) (табл. 2). Испускаемые при радиоактивном распаде высокоэнергетические электроны называют  $\beta$ -частицами, позитроны –  $\beta^+$ -частицами, а фотоны (кванты электромагнитного излучения в коротковолновой, высокоэнергетической части спектра, с  $\lambda \leq 10^{-11}$  м) –  $\gamma$ -частицами.

Кроме выделения  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц, радиоактивный распад часто сопровождается высвечиванием коротковолнового электромагнитного излучения –  $\gamma$ -частиц, а также нейтрино (элементарная частица, не имеющая массы покоя и заряда).

## Классификация процессов радиоактивного распада

Тип, обозначение		Выделяющиеся легкие частицы
Альфа-	$\alpha$ -Распад	${}^4_2\text{He}^{2+}$ ( $\alpha$ -частицы)
Бета-	$\beta^-$ -Распад	${}^0_{-1}\text{e}$ (электроны или $\beta^-$ -частицы)
	$\beta^+$ -Распад	${}^0_1\text{e}^+$ (позитроны или $\beta^+$ -частицы)
	$\beta^-$ -Электронный захват	не выделяются

Процессы радиоактивного распада можно представить в виде уравнений, аналогичных уравнениям химических реакций. Числа в нижнем и верхнем индексе – заряд и массовое число частицы, как и при обозначении изотопов. При радиоактивном распаде, как и при любых других процессах, выполняются такие фундаментальные физические законы, как *законы сохранения массы и заряда*. Следовательно, при записи уравнения процесса радиоактивного распада сумма левых нижних индексов всех исходных частиц, записываемых в левой части уравнения (исходный заряд ядер и элементарных частиц), должна быть равна сумме тех же индексов образующихся частиц, записываемых в правой части уравнения процесса (постоянство заряда). То же справедливо и для массовых чисел, т. е. верхних левых индексов; но при этом точная масса продуктов отличается от массы исходных частиц на величину дефекта масс. Рассмотрим различные процессы радиоактивного распада.

Для тяжелых изотопов с относительным недостатком нейтронов характерен  **$\alpha$ -распад**, например:  ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^4_2\text{He}(\alpha) + {}^{234}_{90}\text{Th}$ .

Для нейтронодефицитных легких изотопов характерен  **$\beta^+$ -распад**:  ${}^{11}_6\text{C} \rightarrow {}^0_1\text{e}^+(\beta^+) + {}^{11}_5\text{B} + \nu$  с выделением позитрона ( $\nu$  - нейтрино). При этом процессе формально один протон превращается в нейтрон; однако следует понимать, что свободный протон стабилен и никогда не распадается на нейтрон и позитрон;  $\beta^+$ -распад – это процесс превращения **ядра** в целом, где нуклоны существенно связаны друг с другом.

При избытке нейтронов в ядре обычно происходит  **$\beta^-$ -распад** (наблюдается и для легких, и для тяжелых изотопов) с выделением электрона, например:  ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^0_{-1}\text{e}(\beta^-) + {}^{14}_7\text{N} + \tilde{\nu}$  ( $\tilde{\nu}$  – антинейтрино).

Заметим, что по такому же процессу распадается свободный нейтрон:  ${}^1_0\text{n} \rightarrow {}^0_{-1}\text{e} + {}^1_1\text{p} + \tilde{\nu}$  (сравните это отличие  $\beta^-$ -распада от  $\beta^+$ -распада).

С  $\alpha$ -распадом и  $\beta^+$ -распадом конкурирует **электронный захват** – процесс захвата ядром электрона с электронной оболочки атома, в результате чего, как и при  $\beta^+$ -распаде, один протон ядра превращается в нейтрон. Электронный захват характерен как для легких, так и для тяжелых элементов, например:  ${}^7_4\text{Be} + {}^0_{-1}\text{e} \rightarrow {}^7_3\text{Li} + \tilde{\nu}$  или  ${}^{233}_{94}\text{Pu} + {}^0_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{233}_{93}\text{Np} + \tilde{\nu}$ .

Кроме процессов радиоактивного  $\alpha$ - и  $\beta$ -распада, для некоторых тяжелых изотопов наблюдается *спонтанное (самопроизвольное) деление ядер* – разделение ядра на более легкие ядра, например:  ${}^{232}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{86}_{36}\text{Kr} + {}^{138}_{56}\text{Ba} + 8{}^1_0\text{n}$ . Образующиеся при этом ядра-осколки тоже радиоактивны, претерпевают далее  $\alpha$ - или  $\beta$ -распад.

Радиоактивное излучение обладает высокой энергией, проникает в вещество (и способно проходить через него), вызывая при этом различные химические процессы (ионизацию атомов, разрыв химических связей и др.). Для живых организмов в зависимости от количества и концентрации таких нарушений это может привести от мутаций (при малых радиационных воздействиях) до гибели. Проникающая способность зависит от энергии и массы частиц: тяжелые  $\alpha$ -частицы достаточно эффективно поглощаются даже слоем воздуха в  $\sim 10$  см или обычной бумагой; средний пробег  $\beta$ -частиц с типичными (околосветовыми) скоростями составляет  $\sim 10$  м воздуха или  $\sim 1$  мм свинца. Проницаемость  $\gamma$ -излучения еще выше, оно практически не поглощается воздухом; поглощение тем больше, чем тяжелее материал – пробег в свинце составляет десятки сантиметров. Поэтому защитные экраны в рентгеновских кабинетах делают из содержащего свинец стекла. Однако  $\alpha$ -излучение вовсе не является безобидным; если источник излучения внешний, то воздух и одежда защитят Вас от  $\alpha$ -излучения. Но если источник излучения находится внутри организма (что происходит при радиоактивном заражении воды, продуктов питания, местности), наоборот, тяжелые  $\alpha$ -частицы производят большие по масштабу биохимические поражения, чем  $\gamma$ -излучение.

## Вопросы для самопроверки

1. Перечислите типы радиоактивного распада.
2. Является ли ионизация атомов Na (при высокой температуре или под действием электрического поля)  $\beta$ -распадом?
3. Можно ли любую  $\beta$ -частицу назвать электроном и наоборот?
4. Какие ядра устойчивее – легкие или тяжелые?
5. Как изменяется при радиоактивном распаде масса покоя системы – увеличивается или уменьшается?
6. Может ли происходить (в принципе) спонтанное деление ядра  $^{232}\text{U}$  на Cs и Kr? La и Br?
7. Что безопаснее при радиоактивном заражении местности – находиться в закрытом помещении или на воздухе?

### 1.5. Геохронология. Ядерные реакции. Нуклеосинтез в природе

Скорость радиоактивного распада различных изотопов (и соответственно среднее время их жизни) отличается на много порядков.

В качестве меры скорости распада принято использовать **период полураспада**,  $\tau_{0,5}$ , – время, за которое распадается 50 % исходных ядер. Например, период  $\beta^+$ -распада изотопа  $^{14}\text{C}$  составляет 5760 лет. Следовательно, независимо от начального количества изотопа,  $n_0$ , (1 г, 4 моль или  $10^{20}$  атомов), через 5760 лет останется не распавшимися  $n_0/2$  (0,5 г, 2 моль,  $0,5 \cdot 10^{20}$  атомов соответственно), через  $2\tau_{0,5} = 11520$  лет  $n_0/4$  (0,25 г,  $0,25 \cdot 10^{20}$  атомов) и т. д.; за время  $m\tau_{0,5} - n_0(1/2)^m$ , или  $n = n_0(1/2)^{(t/\tau_{0,5})}$ .

Такие зависимости часто встречаются в природе. Их принято записывать в виде показательной функции по основанию натуральных логарифмов  $e$  (экспоненциальная зависимость), а не по  $1/2$ :

$$n = n_0 e^{-kt} \quad (3)$$

График уравнения (3) приведен на рис. 2. Здесь  $t$  – время;  $k$  – константа скорости распада, имеющая смысл доли ядер, распавшихся за время единицу времени; скорость распада  $dn/dt = -nk$ ;  $k$  и период полураспада связаны соотношением  $k = (\ln 2)/\tau_{0,5}$ ;  $1/k$  – среднее время жизни радиоактивного ядра. Уравнение (3), называемое кинетическим уравнением 1-го порядка, описывает очень простую ситуацию: каждое ядро распадается независимо от остальных, с собственной вероятностью распада, равной  $1/2$  за время полураспада  $\tau_{0,5}$ . Та-

кому же уравнению подчиняется скорость многих (но не всех!) химических реакций.

Примеры периодов полураспада для некоторых изотопов, варьирующиеся от долей секунды у  $^{212}\text{Po}$  и многих изотопов трансурановых элементов до  $10^{21}$  лет у  $^{130}\text{Te}$ , представлены в табл. 3.

С точки зрения радиационной безопасности короткоживущие изотопы более опасны, так как количество высвечиваемой ими радиации ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -частиц) от одного и того же исходного количества радиоактивных атомов в единицу времени больше, чем для долгоживущих. Но снижение излучения до допустимого, считающегося безопасным, уровня, для них произойдет за меньшее время, чем для долгоживущих.

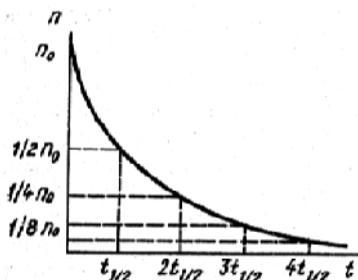


Рис. 2. Количество распавшихся ядер от времени при радиоактивном распаде

Таблица 3

**Периоды полураспада некоторых радиоактивных изотопов**

Изотоп	Тип распада	$\tau_{0,5}$	Изотоп	Тип распада	$\tau_{0,5}$
$^3\text{H}$	$\beta^-$ -Распад	12,3 лет	$^{232}\text{Th}$	$\alpha$ -Распад	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет
$^{11}\text{C}$	$\beta^+$ -Распад	20,4 мин	$^{237}\text{Pa}$	$\beta^-$ -Распад	10 мин
$^{14}\text{C}$	$\beta^-$ -Распад	5760 лет	$^{235}\text{U}$	$\alpha$ -Распад	$7,1 \cdot 10^8$ лет
$^{15}\text{O}$	$\beta^+$ -Распад	122 с	$^{238}\text{U}$	$\alpha$ -Распад	$4,5 \cdot 10^9$ лет
$^{40}\text{K}$	$\beta^-$ -Захват	$1,3 \cdot 10^9$ лет	$^{252}\text{Fm}$	$\alpha$ -Распад	2 ч
$^{212}\text{Po}$	$\alpha$ -Распад	$3 \cdot 10^{-7}$ с	$^{256}\text{Md}$	$\beta^-$ -Захват	30 мин
$^{226}\text{Ra}$	$\alpha$ -Распад	1620 лет	n	$\beta^-$ -Распад	15 мин

Подчеркнем, что вследствие очень высоких энергий процессов, отсутствуют способы влияния на протекание и скорость радиоактивного распада. Так, в случае химических загрязнений существует (по крайней мере, потенциально, теоретически) возможность нейтрализации загрязняющего вещества путем каких-либо его химических превращений. Радиоактивный изотоп независимо от того, в каком химическом соединении он находится — в виде индивидуально-

го соединения, раствора или в любой смеси, при какой температуре, влажности и т. п., характеризуется одним и тем же периодом полураспада  $\tau_{0,5}$ . Если для  $^{235}\text{U}$   $\tau_{0,5} = 7 \cdot 10^8$  лет, то независимо от того, металлический это уран или его диоксид, находится он в составе природного минерала, в отвалах руд или в боеголовке, через  $7 \cdot 10^8$  лет останется 50 % его исходного количества и столько же распадётся (причем с образованием более короткоживущих осколков!). Выводы о возможности создания безопасных технологий работы с радиоактивными материалами можете сделать сами.

Процессы радиоактивного распада сыграли большую роль в формировании химического состава земной коры и распространённости элементов в ней. Всего природных изотопов насчитывается около 300 (искусственно полученных более 2000, и это число постоянно растёт). Установлено, что все земные тяжёлые природные изотопы с  $Z > 83$  (после Bi) образовались в результате последовательности радиоактивных  $\alpha$ - и  $\beta^-$ -распадов, причем таких цепочек распада насчитывается всего четыре. Эти цепочки называют **радиоактивными семействами** или **рядами**. Их родоначальники –  $^{238}_{92}\text{U}$ ,  $^{232}_{90}\text{Th}$ ,  $^{235}_{92}\text{U}$  и  $^{237}_{93}\text{Np}$ . Последний имеет относительно малый период полураспада  $\sim 2 \cdot 10^6$  лет и в природе уже не встречается. Массовые числа изотопов, относящихся к тому или иному ряду, подчиняются соотношениям  $A = 4n + 2$ ;  $A = 4n$ ;  $A = 4n + 3$ ;  $A = 4n + 1$  в порядке их перечисления выше; здесь  $n$  – целое положительное число.

Строгое постоянство периода полураспада для данного изотопа позволяет использовать явление радиоактивного распада для определения возраста геологических материалов (**геохронология**). Например,  $^{40}\text{K}$  претерпевает электронный захват, превращаясь в  $^{40}\text{Ar}$ . Если определить в материале относительные количества исходного  $^{40}\text{K}$  и образовавшегося аргона, можно вычислить время, за которое произошло это превращение, т. е. определить возраст материала (аргоновый метод). Для этой цели используют также анализ соотношения  $\text{He}/\text{U}$  – гелиевый метод, т. е. определение количества выделившихся  $\alpha$ -частиц, а также  $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  и др.

Особенно интересно определение возраста углеродсодержащих материалов **радиоуглеродным методом**. Все живые организмы обмениваются углеродом (в виде углекислого газа) с атмосферой. Под действием космических лучей в атмосфере образуется и постоянно

поддерживается определенное количество радиоактивного  $^{14}\text{C}$ :  $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$ . Соотношение  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ , равное в атмосфере  $10^{-12}$ , остается таким же и во время жизни организма, но после его гибели уменьшается со временем вследствие прекращения углеродного обмена с атмосферой и  $\beta$ -распада  $^{14}\text{C}$ , содержащегося в организме. Таким образом, определив количество  $^{14}\text{C}$  относительно  $^{12}\text{C}$  в материале и зная период его полураспада 5760 лет, можно определить время, прошедшее от момента гибели организма (с точностью  $\pm 200$  лет).

Кроме процессов радиоактивного распада, известны **превращения атомных ядер при их взаимодействии с другими частицами** ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $p$ ,  $n$  и др.) **или друг с другом – ядерные реакции** (это могут быть реакции как деления, так и слияния ядер – синтеза).

Основа ядерных бомб и ядерной энергетики – вызываемые нейтронным облучением цепные реакции деления  $^{235}\text{U}$  или  $^{239}\text{Pu}$ , например  $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{92}\text{Kr} + ^{141}\text{Ba} + 3n + 200 \text{ МэВ}$ .

Ядерные силы – короткодействующие ( $\sim 10^{-15}$  м), поэтому для осуществления ядерных реакций синтеза требуется сближение ядер до таких малых расстояний, т. е. очень высокие энергии. Реально такие условия реализуются либо в ускорителях, где элементарные частицы или легкие ядра разгоняют до очень больших скоростей и бомбардируют ими ядра-мишени, либо при очень высоких температурах, более  $10^{10}$  К.

Именно при помощи ядерных реакций в ускорителях получены все химические элементы с  $Z > 92$  (трансурановые), не встречающиеся в природе, и многие изотопы природных элементов, например:  $^{14}\text{N} + \alpha \rightarrow ^{17}\text{O} + p$ ;  $^{242}\text{Pu} + ^{22}\text{Ne} \rightarrow ^{260}_{104}\text{Db} + \alpha^*$ .

Ядерные реакции синтеза при сверхвысоких температурах, при плазменном состоянии вещества, называют *термоядерными*. Они реализуются в природе в звездах и при термоядерных взрывах. При этом из легких элементов образуются более тяжелые («средние» яд-

---

\* Существует и краткая форма записи ядерных реакций, когда слева от скобки указывают исходное ядро, справа – образующееся, а в скобках последовательно бомбардирующую и испускаемую частицы:  $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{17}\text{O}$ ;  $^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, \alpha)^{260}_{104}\text{Db}$ .

ра наиболее прочные, как уже говорилось) и выделяется энергия, например при «сгорании» водорода в гелий:  $4p \rightarrow {}^4\text{He}^{2+} + 2e^+ + 2\nu$ , и далее  $2 {}^4\text{He} \rightarrow {}^8\text{Be}$ ;  ${}^4\text{He} + {}^8\text{Be} \rightarrow {}^{12}\text{C}$ ;  ${}^{12}\text{C} + p \rightarrow {}^{13}\text{N}$ ;  ${}^{13}\text{N} \rightarrow {}^{13}\text{C} + e^+$  и т. д. Это пример **нуклеосинтеза в природе** (nucleus – ядро). Действие термоядерной («водородной») бомбы может быть основано на реакции  ${}^6\text{Li} + {}^2\text{D} \rightarrow 2\alpha + 22,4 \text{ МэВ}$  и подобных ей.

Вопросы для самопроверки

1. Во сколько раз снизится количество испускаемых в единицу времени  $\beta$ -частиц для образца  ${}^{14}\text{C}$  за 57600 лет?
2. За какое время радиоактивное излучение  ${}^{226}\text{Ra}$  снизится в 8 раз?
3. Все ли искусственные изотопы радиоактивны? Все ли радиоактивные изотопы искусственные?
4. Может ли изотоп с  $A \geq 200$  быть стабильным?
5. Запишите несколько возможных реакций последовательного радиоактивного распада  ${}^{237}_{93}\text{Np}$ . Какой стабильный изотоп происходит от его распада?
6. От какого радиоактивного ряда произошел изотоп  ${}^{208}\text{Pb}$ ?

## 2. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА

Всюду движенье внёс электрон...

Сил превращенье – жизни закон!

*Н. А. Морозов. «Силы природы»*

### 2.1. Двойственная природа электрона. Квантовые числа

Свойства микрочастиц, к которым принадлежат и электроны, таковы, что иногда они ведут себя как мельчайшие частицы, а иногда – как волна, которая может при движении огибать препятствия, интерферировать и т. п. Для того чтобы наглядно представить такое абстрактное понятие, как электронное строение атома, используют два предельных подхода.

В первом считают электрон частицей с очень малым размером (менее  $10^{-13}$  м, сравнимым с размером атомного ядра), однако движущимся вокруг ядра так, что его точное положение в данный момент времени определить нельзя – можно говорить только о **вероятности нахождения электрона в данной точке  $W(x, y, z)$** , с ко-



ординатами (x, y, z). Если представить, что его траектория светится некоторое время, то окажется, что некоторые области пространства вокруг ядра светятся сильнее – там электрон бывает чаще.

Удобнее для химии второй подход, и мы будем использовать его. Электроны в атоме рассматриваются как почти ограниченные в пространстве атома «стоячие волны» или не имеющие точно очерченных границ облака, в которых распределена (делокализована) **электронная плотность**, т. е. масса и заряд электрона. В этой трактовке оказывается, что наблюдаются сгущения электронного облака (плотности электрона) в тех же областях пространства вокруг ядра, где электрон чаще наблюдается по первой трактовке. Нельзя говорить, что какой-то из этих подходов «правильнее», это средство наглядно, почти без математики, излагать абстрактные понятия.

Распределение электронной плотности в атоме можно количественно найти из решения уравнения австрийского физика Э. Шрёдингера (1926). В его основе лежат простые предположения: отрицательно заряженный электрон притягивается положительно заряженным ядром по закону Кулона (энергия взаимодействия  $U = -Ze_e^2/4\pi\epsilon_0 r$ ;  $e_e$  – заряд электрона;  $Ze_e$  – заряд ядра;  $\pi = 3,14$ ;  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная;  $r$  – расстояние между ядром и электроном) и подчиняется законам квантовой механики (уравнения Планка и де Бройля). Из этого следует, что состояние электрона в атоме описывается некоторой математической функцией, зависящей от координат x, y, z, названной *волновой* или *пси-функцией*,  $\Psi(x, y, z)$ . Квадрат этой функции,  $\Psi^2$ , пропорционален вероятности обнаружения электрона в точке (x, y, z) (или электронной плотности – по второму подходу).

Самое замечательное и поразительное, что все свойства электронов в атоме полностью определяются набором из четырех чисел, называемых **квантовыми числами**. Три числа – целые, четвертое – полуцелое. Электрону в атоме можно приписать набор четверки чисел, который однозначно задает конкретное выражение для  $\Psi$ -функции, которая, в свою очередь, определяет энергию, импульс и прочие физические параметры, т. е. **состояние электрона в атоме**. Таким образом, набор этих возможных состояний электрона в атоме **дискретен**, их можно пересчитать!

Возможные значения и взаимосвязь квантовых чисел друг с другом следуют из математического описания свойств электрона в атоме.

**Главное квантовое число  $n$**  – целое, положительное, изменяется от 1 до бесконечности, определяет энергию электрона в атоме.

**Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число  $\ell$**  – целое, неотрицательное, задаёт момент импульса электрона в атоме и, что особенно важно для химии, форму электронного облака.

**Разрешенные значения  $0 \leq \ell \leq n - 1$ .** **Магнитное квантовое число  $m$  ( $m_\ell$ )** – целое, определяет ориентацию момента импульса электрона, связано с вращением электрона вокруг ядра и магнитными свойствами электрона. **Разрешённые значения  $-\ell \leq m \leq \ell$** ;  $m$  пробегает  $2\ell + 1$  значений (1 для  $\ell = 0$ , 3 для  $\ell = 1$ , 5 для  $\ell = 2$  и т. д., см. ниже).

$\ell$	0	1		2			3				4							
$m$	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3	-4	и т. д.

Наличие трех квантовых чисел связано с трехмерностью пространства, но электрон обладает свойством, не имеющим аналога для макрочастиц – **спином**. Спин связывают с вращением электрона вокруг своей оси, он не связан с его движением в трехмерном пространстве, принимает значения  $(\pm 1/2)\hbar$ , где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка; **спиновое квантовое число  $m_s$  равно  $-1/2$  или  $+1/2$** . Спин не может быть уничтожен, не бывает электрона без спина.

Ограничения на разрешенные значения квантовых чисел следует безусловно запомнить, так как они лежат в основании всей дальнейшей логической цепочки описания вещества.

Вопросы для самопроверки

1. Имеют ли определенный размер: электрон, атом?
2. Какие силы удерживают электроны в атоме?
3. Перечислите квантовые числа и их разрешенные значения.
4. Означает ли дискретность состояний электрона в атоме, что их число конечно?
5. Как связаны  $\Psi$ -функция и вероятность обнаружения электрона?
6. Совпадают ли понятия *вероятность нахождения электрона* и *плотность электронного облака*?

7. Какие из наборов квантовых чисел ( $n, \ell, m, m_s$ ) разрешены, какие нет и почему:  $(1, 0, 0, 1/2)$ ;  $(1, 1, 0, 1/2)$ ;  $(2003, 2002, 1000, 1/2)$ ;  $(3, 2, -2, 1/2)$ ;  $(3, 2, -3, 1/2)$ ;  $(2, 1, -1, 0)$ ;  $(2, -1, 1, 0)$ ?
8. Для главного квантового числа  $n = 5$  перечислите все разрешенные значения остальных квантовых чисел.
9. Сколько состояний электрона возможно для:  $n = 4$ ?  $\ell = 3$ ?  $m = 1$ ?

## 2.2. Атомные орбитали. Энергетические уровни

...Но где-то на пределах скорости,  
Где бешена частиц сумятица,  
Ворочается зверь искусственный;  
Ворчит, себе добычи ищет он,  
Зверь механический, бесчувственный,  
Детально вымерен и высчитан.

*Леонид Мартынов. Что делается в механике...*

Итак, состояния электрона в атоме являются дискретными (счетными), каждое описывается своей волновой функцией, определяемой набором четырех квантовых чисел ( $n, \ell, m, m_s$ ), что обозначают  $\Psi(n, \ell, m, m_s)$  или  $\Psi_{n, \ell, m, m_s}$ ; например,  $\Psi(1, 0, 0, 1/2)$  –  $\Psi$ -функция для  $n = 1, \ell = 0, m = 0, m_s = 1/2$ . Изменение любого квантового числа, кроме спинового, приводит к изменению конкретного математического выражения для  $\Psi$ -функции. В химии обычно используют не понятие *волновой функции*, а **атомной орбитали (АО)**.

**Состояние электрона в атоме** без учета спина получило название **атомная орбиталь (АО)**, т. е. **АО однозначно задается значениями трех квантовых чисел ( $n, \ell, m$ )**. Важно усвоить, что электрон обязательно находится в некотором состоянии, иначе – занимает некоторую атомную орбиталь и не может быть в каких-либо иных состояниях, кроме описываемых наборами ( $n, \ell, m$ ). Образно говоря, электрон в атоме обязательно «живет» на АО, он может в принципе переходить с одной АО на другую, но никогда не может оказаться «между» орбиталями! Атомная орбиталь, т. е. конкретные значения ( $n, \ell, m$ ), задает значения энергии, импульса и других свойств электрона (по сути, АО и  $\Psi$ -функция – синонимы).

Для АО с разными  $\ell$  в химии приняты следующие обозначения:

Цифровое ( $\ell$ )	0	1	2	3	4 и т. д.
Буквенное	s	p	d	f	g и т. д.

Из соотношений между  $n$ ,  $\ell$  и  $m$  следует, что значению  $n = 1$  соответствует одна АО  $(1, 0, 0) - \Psi_{100}$  или  $1s$ ; для  $n = 2$  существуют четыре АО: одна  $2s$ -орбиталь  $(2, 0, 0)$  и три  $2p$ -орбитали  $(2, 1, -1)$ ,  $(2, 1, 0)$ ,  $(2, 1, 1)$ . Для  $n = 3$  имеется 9 различных АО и т. д. Таким образом, существует  $n^2$  орбиталей для соответствующего  $n$ .

Важно отметить, что описание атома водорода, имеющего только **один** электрон, и всех остальных атомов, содержащих **более одного** электрона, отличается из-за существования в последних межэлектронных взаимодействий. В атоме водорода существует только одно взаимодействие – взаимное притяжение разноименно заряженных электрона и ядра; в многоэлектронных частицах начиная с He взаимодействий становится много (не менее трех) – притяжение каждого из электронов к ядру и их взаимное отталкивание.

### 2.2.1. Атом водорода и одноэлектронные частицы

Для атома водорода уравнение Шрёдингера решается точно.

Приведем (для примера, а не для запоминания) конкретный вид  $\Psi$ -функции для значений квантовых чисел  $n = 1$ ,  $\ell = 0$ ,  $m = 0$  для атома водорода:  $\Psi_{100}(r) = (\pi)^{-0,5} (a_0)^{-1,5} e^{-r/a_0}$ , где  $r$  – расстояние от ядра (точка с координатами  $(x, y, z)$ ),  $a_0 = h/4\pi m_e e^2 = 0,53 \cdot 10^{-10}$  м – боровский радиус (в честь Н. Бора),  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка,  $m_e$  и  $e$  – масса и заряд электрона соответственно.

Как уже упоминалось, вероятность обнаружения электрона пропорциональна  $\Psi^2$ , а именно  $W(r)dr = 4\pi r^2 \Psi^2 dr$  (сомножитель  $4\pi r^2$ , равный площади этой сферы, появляется потому, что речь идёт о нахождении электрона в бесконечно тонком сферическом слое между  $r$  и  $dr$ ). На рис. 3 представлены графики функции  $\Psi_{100}$ , ее квадрата  $(\Psi_{100})^2$  и величины  $W(r)$ . Величина  $W(r)$  для  $\Psi_{100}$  в атоме H имеет максимум на расстоянии боровского радиуса  $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$  от ядра – именно на таком расстоянии электрон наблюдается чаще всего. Вместе с тем, хотя  $W(r)$  уменьшается с

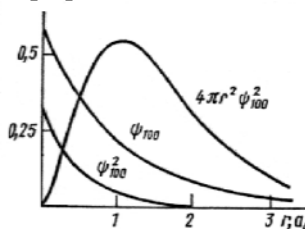


Рис. 3. Зависимость  $1s$ -волновой функции, ее квадрата и вероятности нахождения электрона в атоме H от расстояния до ядра

удалением от ядра, она не обращается в 0, а лишь стремится к 0 при  $r \rightarrow \infty$ . Таким образом, электронное облако не имеет четко очерченных границ. Имеет ли тогда смысл понятие «размер атома»? Да, хотя и условный. Можно рассматривать некоторый объем вокруг ядра, содержащий, например, 90 или 99 % электронной плотности.

В случае  $\Psi_{100}$  для атома H 90 % электронной плотности оказывается заключенной внутри сферы радиусом  $r = 2,65 a_0 = 1,40 \text{ \AA}$ . Хотя это значение условно, его можно использовать для сравнения с размером других атомов, понимаемым в том же смысле (хотя численные значения будут зависеть от того, какую долю электронной плотности рассматривают для характеристики размеров атома).

С увеличением главного квантового числа  $n$  волновые функции усложняются. Например, для  $\Psi_{200} = (4)^{-1} (2\pi)^{-0,5} (a_0)^{-1,5} [2 - (r/a_0)] e^{-r/2a_0}$  функция меняет знак с «+» на «-», что приводит к возникновению двух максимумов  $W(r)$ . Наибольший из них отодвигается от ядра до  $r \approx 5a_0$  (для  $\psi_{1s}$   $r = a_0$ , см. рис. 3), эффективный размер атома H увеличивается. Остальные s-АО при увеличении  $n$  меняют знак  $n-1$  раз, и чем больше  $n$ , тем дальше от ядра (в среднем) находится электрон (рис. 4).

С увеличением  $n$  и удалением электрона от ядра уменьшается сила его притяжения к ядру и энергия, зависящая только от главного квантового числа:

$$E_n = -C/n^2. \quad (4)$$

Здесь  $E_n$  – энергия электрона,  $n$  – главное квантовое число, константа  $C = m_e e^4 / 8\epsilon_0 h^2 = 13,6 \text{ эВ}$ , остальные обозначения определены выше. Уравнение (4) следует осмыслить и запомнить, так как оно является одной из основ понимания электронного строения атома. Значение  $E = 0$  обычно приписывают энергии невзаимодействующей

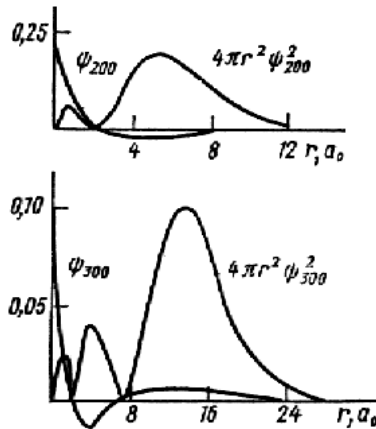


Рис. 4. Зависимость волновой функции и вероятности нахождения электрона в атоме H от расстояния до ядра для 2s- и 3s-АО

щих ядра (протона) и электрона. Энергия электрона в атоме Н отрицательна! Как уже говорилось, выделяющаяся энергия отрицательна, затрачиваемая – положительна. Для системы из протона и электрона энергетически выгодно образовать атом.

Значения энергии для соответствующих АО называют *энергетическими уровнями*,  $E_{n,l}$ , графическое изображение энергетических уровней – *энергетическими диаграммами* (на энергетических диаграммах имеется только вертикальная ось – энергии). Хотя из перечисленных выше взаимосвязей между квантовыми числами видно, что количество АО бесконечно, набор АО дискретен: **квантовые числа  $n, l, m$  – целые и изменяются дискретно**. Соответственно **имеется набор разрешенных значений энергии электрона в атоме,  $E_{n,l}$ . Остальные значения энергии запрещены**.

Энергетическая диаграмма для атома Н приведена на рис. 5. Состояние атома с минимальной энергией называется *основным*, все остальные – *возбужденными*. Для атома Н основное состояние –  $\psi_{100}$ , или электрон на 1s-АО,  $1s^1$ , энергия электрона (и покоящегося атома в целом) из уравнения (4)  $E_1 = -C/1^2 = -13,6$  эВ.

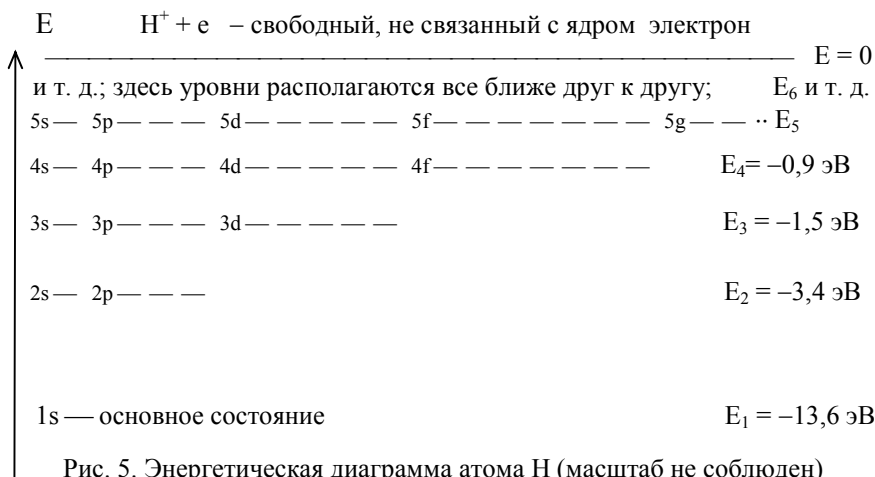


Рис. 5. Энергетическая диаграмма атома Н (масштаб не соблюден)

Следующие по энергии состояния –  $\psi_{2,0,0}, \psi_{2,1,0}, \psi_{2,1,-1}, \psi_{2,1,1}$  или  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ , для  $n = 2$ . Для них  $E_2 = -C/2^2 = -3,4$  эВ и т. д. Чем больше  $n$ , тем меньше различия в энергии соседних уровней, они

«сгущаются» и при больших  $n$  практически сливаются. Состояние с  $n = \infty$  соответствует уже не связанному с ядром электрону.

Итак, с увеличением главного квантового числа электрон удаляется от ядра, становится менее прочно связанным с ним, его энергия увеличивается. Теперь рассмотрим влияние на состояние электрона азимутального числа  $\ell$ .

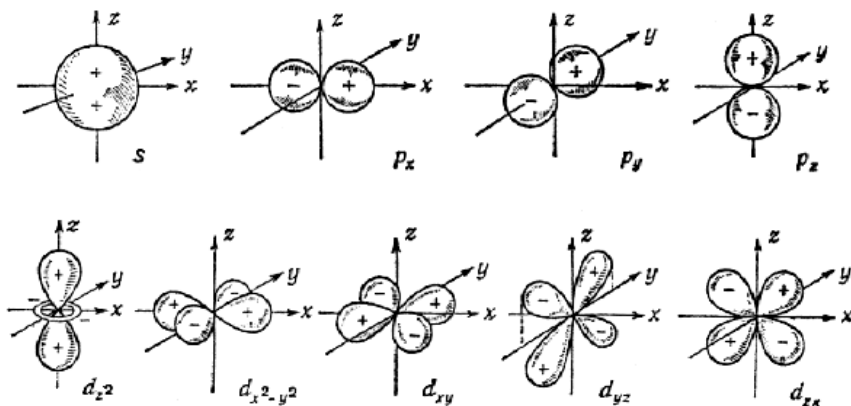


Рис. 6. Схематическая форма электронных облаков 1s-, 2p- и 3d-АО. Плюсы и минусы означают знаки волновых функций

Атомные орбитали с различными значениями  $\ell$  отличаются симметрией (формой) распределения электронной плотности, или, как говорят для большей наглядности, пространственной формой электронных облаков (рис. 6), что имеет важнейшее значение для понимания геометрии молекул.

Все s-орбитали сферические, их электронная плотность при постоянном расстоянии от ядра  $r$  не зависит от направления.

Все p-облака вытянуты вдоль осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , их электронная плотность (а также d-, f- и остальных) зависит не только от  $r$ , но и от направления (см. рис. 6). Значения  $\psi_{2p}$  меняют знак при прохождении через начало координат, электронная плотность имеет максимум при некотором  $r > a_0$  и убывает до 0 при  $r = 0$  и  $r \rightarrow \infty$  и при изменении направления до экваториальной плоскости (рис. 7). Например, для двух «лепестков»  $2p_x$ -АО (см. рис. 6) значения  $\psi$ -функции противоположны: положительные для  $x > 0$  и отрицательные для  $x < 0$ .

Форма 3d-орбиталей еще сложнее, их количество равно пяти, они различны по симметрии:  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  эквивалентны ( $3d_{x^2-y^2}$  повернута на  $45^\circ$  относительно  $3d_{xy}$ ),  $3d_{z^2}$  отличается от них (см. рис. 6). Распределение электронной плотности  $W(r)$ , для 3d-АО показано на рис. 7.

Еще сложнее семь f-орбиталей и т. д. Симметрия АО с одинаковыми  $l$  одинакова для всех  $n$  ( $2p_x$ ,  $3p_x$ ,  $4p_x$ -АО и т. д. вытянуты вдоль координатной оси  $x$ , все  $p_y$  – вдоль оси  $y$  и т. п.). Запомнить форму АО помогает мнемоническое правило: s-АО – сферические, p – перпендикулярные, d – диагональные.

Чем больше значение  $n$ , тем дальше располагается электрон от ядра (в среднем) и тем слабее к нему притягивается и, следовательно, тем выше энергия электрона на соответствующей орбитали (иногда говорят об энергии самой орбитали, что не совсем точно, так как **орбиталь – абстрактное понятие** и без электрона не обладает ни энергией, ни другими физическими характеристиками).

Для данного значения  $n$  размер электронного облака растет с увеличением  $l$ . Изменение числа  $m$  влияет только на ориентацию электронного облака; и только при наличии магнитного поля энергия электрона зависит от  $m$ . Картинки распределения электронной

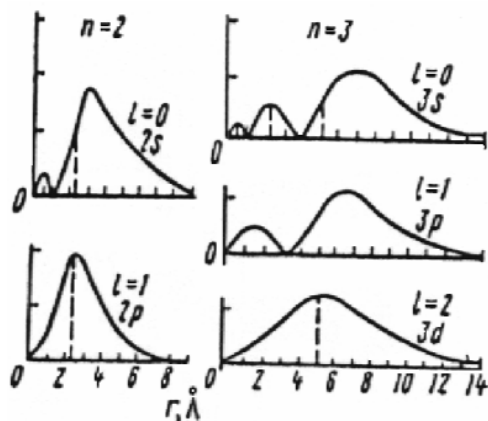


Рис. 7. Зависимость  $W(r)$  от расстояния до ядра в атоме H для 2s, 2p, 3s, 3p и 3d-АО

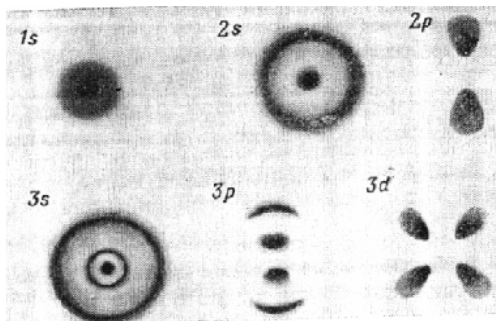


Рис. 8. Вид электронного облака атома H для различных АО



плотности в пространстве для различных АО атома водорода приведены на рис. 8.

Возможно *изменение состояния электрона* в атоме (по другой терминологии, *переход* электрона с одного энергетического уровня на другой). При этом (как и при любом другом процессе!) должен выполняться закон сохранения энергии. Чтобы перевести электрон в атоме Н из состояния 1s в состояние 2s или 2p, требуется затратить  $\Delta E_{1,2} = E_2 - E_1 = -3,4 - (-13,6) = 10,2$  эВ. При обратном процессе эти 10,2 эВ, согласно уравнению Планка (1), выделяются в виде фотона (кванта света) с частотой  $\nu = \Delta E/h$ . И наоборот, при поглощении фотона с частотой  $\nu \geq \Delta E/h$  возможен переход электрона на более высокий энергетический уровень.

Подчеркнем, что для **атома водорода энергия электрона зависит только от главного квантового числа n и не зависит от l**.

Так же, как атом водорода, устроены другие *одноэлектронные (водородоподобные) частицы* –  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  и т. д. Отличие их от Н состоит в большем заряде ядра,  $Z$ , и, следовательно, более сильном притяжении электрона к ядру. Вследствие этого зависимость энергии электрона в таких частицах выражается уравнением (5)

$$E_n = -Z^2 C/n^2, \quad (5)$$

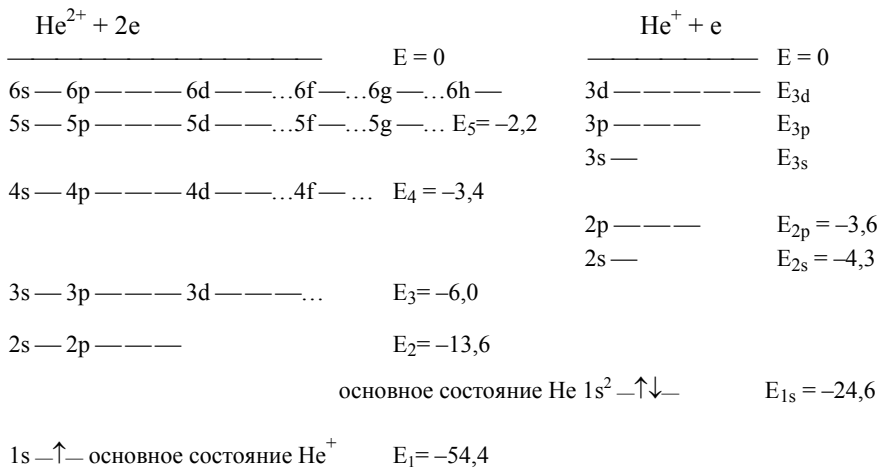
отличающемся от уравнения (4) для водорода на множитель, равный квадрату заряда ядра  $Z$ .

Казалось бы, что, кроме атома Н, остальные одноэлектронные частицы не представляют особого интереса для химии. Но, не разобравшись в этом простом случае, трудно будет понять закономерности электронного строения реальных многоэлектронных атомов и ионов. Энергетическая диаграмма  $\text{He}^+$  приведена на рис. 9.

Для  $\text{He}^+$ , согласно уравнению (4),  $E_1 = -13,6 \cdot (2^2)/1^2 = -54,4$  эВ; для  $\text{Li}^{2+}$ ,  $E_1 = -13,6 \cdot (3^2)/1^2 = -122,4$  эВ и т. д. – чем больше заряд ядра, тем прочнее связан с ядром электрон, тем меньше среднее удаление электрона от ядра (эффективный размер электронного облака), тем глубже расположены энергетические уровни. Итак, в **одноэлектронных частицах** имеется только одно взаимодействие – притяжение электрона к ядру, уравнение Шрёдингера решается точно. Состояние электрона в таких частицах полностью описывается волновой функцией (атомной орбиталью), задаваемой квантовыми числами ( $n, l, m, m_s$ ). Энергия электрона зависит только от  $n$  и не зави-

сит от  $\ell$  и остальных квантовых чисел. Электрон на орбиталях  $(2, 0, 0)$ , т. е.  $2s$ , и  $(2, 1, 0)$ , т. е.  $2p$ , имеет одинаковую энергию (располагается на том же энергетическом уровне). Последовательность увеличения энергии для одноэлектронных частиц проста, понятна и красива:

$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p \dots$  и т. д. (см. рис. 4 для H; рис. 9 для  $\text{He}^+$ ), причём разница в энергии между соседними энергетическими уровнями уменьшается с ростом  $n$ .



$\text{He}^+$

He

Р и с . 9 . Энергетическая диаграмма системы  $\text{He}^{2+} + 2e$ .

Слева – энергетические уровни для одноэлектронного иона  $\text{He}^+$ ;

справа – уровни второго  $e$  для атома He (первый  $e$  находится на  $1s$ -АО).

Масштаб не соблюден, все значения энергии в эВ

При больших  $n$  энергетические уровни практически сливаются, впрочем, эти состояния не представляют интереса: что на  $2003s$ -АО, что на  $2004s$ -АО электрон практически не связан с ядром, это почти свободный электрон.

Иная ситуация характерна для **многоэлектронных частиц**.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте буквенные обозначения АО для  $\psi_{400}$  и  $\psi_{530}$ .
2. Перечислите все возможные АО для  $n = 6$ .

3. Почему не существует  $1p$ ,  $2d$ ,  $3f$ -АО?
4. Сколько  $p$ -АО возможно для  $n = 5$ ?
5. Какая энергия требуется для перехода электрона в атоме водорода из основного состояния на  $3p$ -АО?
6. Энергия какого перехода в атоме H больше – с  $n = 3$  на  $n = 4$  или с  $n = 2003$  на  $n = 2004$ ?
7. В каком состоянии атом H имеет бóльший размер – в основном или в возбужденном?
8. Какая частица имеет бóльший размер – H или  $He^+$ ?
9. Во сколько раз энергия  $Na^{10+}$  меньше энергии H?

### 2.2.2. Многоэлектронные частицы

В **многоэлектронных частицах** каждый из электронов притягивается к ядру и отталкивается от других электронов. Математическое описание поведения электронов в многоэлектронных частицах резко усложняется, и решить эти уравнения даже для двухэлектронных частиц ( $He$ ,  $Li^+$  и других), не говоря о более сложных, удастся лишь приближённо. И, как часто бывает, физики перенесли простую модель (одноэлектронное описание) на более сложные (многоэлектронные) системы, к которым, вообще говоря, оно неприменимо. Но, поскольку одноэлектронное приближение – атомные орбитали, задаваемые четверкой  $(n, \ell, m, s)$ , – очень простое и красивое, его распространяют и на многоэлектронные частицы. Однако за эти упрощения приходится расплачиваться.

Первым следствием является то, что **взаимное отталкивание уменьшает энергию, необходимую для удаления электрона из атома**. Это понятно из такого качественного примера. В некоторый момент времени на одной прямой могут оказаться ядро и два электрона, причём один из электронов окажется между ядром и вторым электроном. Понятно, что взаимное отталкивание облегчает удаление второго электрона. На самом деле на такую же величину уменьшается и энергия удаления первого электрона, причём при их любом взаимном расположении.

Явление **взаимного ослабления притяжения электронов к ядру** называют **экранированием**: хотя реальный заряд ядра равен  $Z$ , но электроны в многоэлектронных частицах притягиваются к ядру так, как будто его «*эффективный*» заряд  $Z^* < Z$ . Для рассмотренно-

го примера ядра и электронов на одной линии можно говорить о внутреннем экранировании первым электроном второго и внешнем экранировании вторым – первым. Поэтому электрон в одноэлектронном ионе  $\text{He}^+$  сильнее притягивается к ядру, чем электроны в атоме  $\text{He}$ , и на энергетической диаграмме выше располагаются энергетические уровни  $\text{He}$  (см. рис. 9). К сожалению, не существует простых способов расчета  $Z^*$  и вообще применимого для многоэлектронных частиц уравнения типа (5).

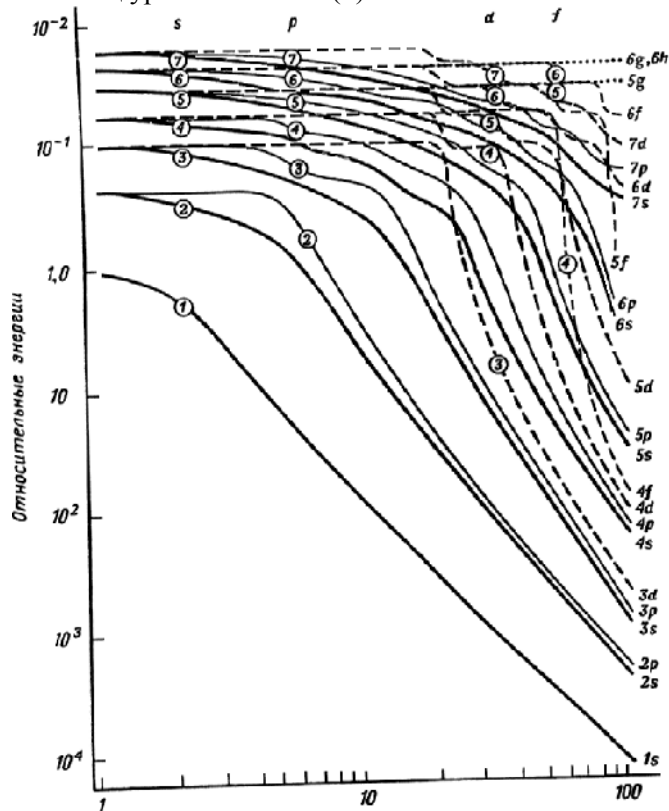


Рис. 10. Зависимость энергии АО многоэлектронных атомов от  $Z$  (масштаб логарифмический, кривые сглажены)

Понижение энергии для одноэлектронных частиц  $\sim Z^2$ , а для многоэлектронных происходит при увеличении  $Z$  с разной «скоростью» для различных уровней  $E_{n, l}$  (рис. 10).

Например, энергия и 2s-, и 2p-электронов в атоме He выше по сравнению с уровнем  $E_2$ , вычисленным без учёта экранирования по уравнению (5). Но так как 2p-электроны в среднем располагаются дальше от ядра, чем 2s-электроны, то для них экранирование больше и 2p-уровень поднимается на диаграмме выше относительно энергии  $E_2$ , чем уровень 2s. Поэтому не только в атоме гелия, но и в любых других многоэлектронных частицах  $E_{2p} > E_{2s} > E_2$ ,  $E_{3d} > E_{3p} > E_{3s} > E_3$ , где  $E_2$ ,  $E_3$  – энергии, рассчитанные по уравнению (5). Поскольку с увеличением  $n$  расстояние между соседними одноэлектронными уровнями уменьшается, различная величина эффекта экранирования для АО с разными  $n$  и  $\ell$  приводит к тому, что энергетические уровни многоэлектронных (т. е. реальных) частиц начиная с 3d «наезжают» друг на друга (см. рис. 10). Примерно с  $Z > 6$  3d-уровень оказывается выше, чем 4s-уровень; с  $Z > 10$  4d оказывается выше, чем 5s и т. д.

При больших  $Z$  уровни с одинаковым  $Z$  перегруппировываются и порядок их чередования определяется в первую очередь значением  $n$  ( $E_{n+1, \ell} > E_{n, \ell}$ ), а внутри этих слоев энергия растет с увеличением  $\ell$  ( $E_{n, \ell+1} > E_{n, \ell}$ ). В самой важной для химии промежуточной области  $10 < Z < 100$ , где и располагается большинство элементов периодической системы, уровни пересекаются и располагаются в нерегулярной последовательности. Это, третье по нашей нумерации следствие влияния взаимного отталкивания электронов в атоме на положение энергетических уровней, пожалуй, самое неудобное для восприятия расположения энергетических уровней в многоэлектронных частицах. Опять-таки не существует простых способов вычисления, на какую величину отличаются энергетические уровни  $E_{2s}$  и  $E_{2p}$ ;  $E_{3s}$ ,  $E_{3p}$ , и  $E_{3d}$ , и вообще простого уравнения для энергии многоэлектронных частиц  $E_{n, \ell}$ , подобного уравнению (5), хотя такая зависимость очень важна для химии.

В итоге, как установлено экспериментально, энергия АО для **нейтральных атомов в основном состоянии** возрастает в следующей последовательности (рис. 11):

***1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p-5s-4d-5p-6s-4f-5d-6p-7s-5f-6d-7p,***

которую нужно просто запомнить. Запоминанию помогает эмпирическое правило ***правило  $n + \ell$ : энергия АО нейтральных атомов в основном состоянии возрастает в порядке увеличения суммы  $n + \ell$ , а при одном и том же значении этой суммы ниже распола-***

гаются уровни с меньшим  $n$ . Отметим близость энергий следующих АО:  $E_{3d} \approx E_{4s}$ ,  $E_{4d} \approx E_{5s}$ ,  $E_{4f} \approx E_{5d} \approx E_{6s}$ ,  $E_{5f} \approx E_{6d} \approx E_{7s}$ .

Ещё более запутывает ситуацию то, что эффект экранирования зависит от количества электронов и их расположения по АО для одного и того же атома. В результате этого, как будет показано ниже, расположение энергетических уровней для нейтральных атомов и их ионов в некоторых случаях отличается и может отличаться даже расположение уровней для одной и той же частицы в основном и возбуждённых состояниях.

Кроме того, как можно заметить на рис. 10, с изменением  $Z$  нейтральных атомов наблюдается пересечение уровней:  $3d$  и  $4s$ ;  $4d$  и  $5s$  и т. д.

И всё же отмеченные недостатки не перечёркивают достоинств переноса одноэлектронного описания на многоэлектронные системы: простота, полное совпадение электронных конфигураций с экспериментально установленными, позволившее обосновать Периодическую систему Д. И. Менделеева (1869) – ради этого можно запомнить правило  $n + l$ . Возможно, в будущем найдут более

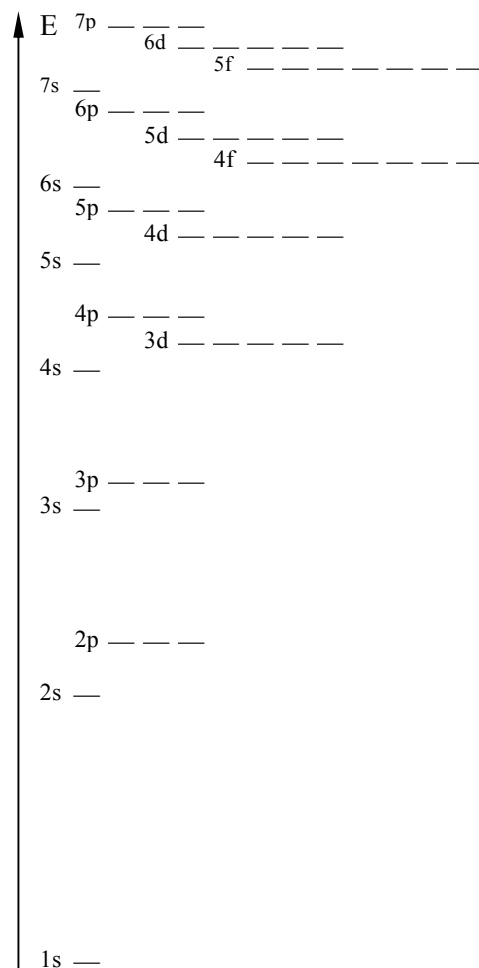


Рис. 11. Энергетические уровни многоэлектронных атомов (масштаб примерно соблюден)

адекватное описание многоэлектронных систем – на основе не четырёх квантовых чисел, а пяти (такие серьёзные попытки уже есть) или иное.

Вернемся к важнейшей для химии характеристике электрона – его энергии. Уточним термины: в химии энергия атома – это почти всегда энергия его электронов. Энергия движения атома как целого (тепловая) по величине гораздо меньше электронной, а энергия атомного ядра гораздо больше, но ядра остаются неизменными при химических реакциях. Химические превращения – это процессы с участием электронов.

Для того чтобы «оторвать» от нейтрального атома электрон, требуется затратить энергию. **Энергия процесса**



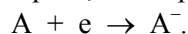
называется *энергией (потенциалом) ионизации,  $I_A$* , и равна разнице энергий между невзаимодействующими покоящимися на бесконечном расстоянии друг от друга  $A^+$  и электроном, с одной стороны, и покоящимся атомом  $A$  – с другой. Численно эта величина варьируется от примерно 4 эВ для атомов щелочных металлов до 24,6 эВ для гелия. Естественно, что энергия отрыва второго и последующих электронов будет еще больше и, чтобы до «основания», т. е. до ядра и электронов, «разобрать» атом с не слишком большим  $Z$ , потребуются от нескольких сотен до нескольких тысяч электронвольт. За ноль энергии принимают именно энергию невзаимодействующих покоящихся ядра и электронов, так что энергия любого электрона в атоме отрицательна.

В атоме водорода электрон один, электронная энергия и энергия атома – полные синонимы. Энергетическая диаграмма атома H приведена на рис. 4. Примечательно, что экспериментально измеренная энергия ионизации совпадает с вычисленной из уравнения (4) и равна 13,6 эВ. Основное состояние – электрон на 1s-АО, т. е.  $1s^1$ .

Совпадают и вычисленное по уравнению (5) и экспериментальное значения второго потенциала ионизации He, т. е. отрыва электрона от одноэлектронной частицы  $He^+$  ( $I_2(He) = I(He^+) = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6 \cdot 2^2)/1^2 = 54,4$  эВ), а вот первый потенциал ионизации He – двухэлектронной частицы – оказывается равным 24,6 эВ, что существенно меньше, чем 54,4 (см. рис. 9). Причина понятна – межэлектронное отталкивание в атоме He уменьшает притяжение электро-

нов к ядру по сравнению с одноэлектронным  $\text{He}^+$ . Показано, что эффективный заряд ядра для атома He составляет примерно  $1,7 < 2$ .

Атом может не только терять, но и присоединять электроны:



**Энергия процесса присоединения электрона к частице** называется *энергией сродства частицы A к электрону* или просто *сродством к электрону,  $E_A$* .

Итак, электрон в атоме «детально вымерен и высчитан» – все его возможные состояния можно пронумеровать и охарактеризовать четверкой чисел, три из которых целые, а одно имеет всего два возможных значения. Поразительно, что при этом природа запрещает наличие в атоме хотя бы двух одинаковых (лучше и точнее сказать – находящихся в одинаковом состоянии) электронов! Это фундаментальное свойство электрона называется **принципом Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел**. Подчеркнем, что из него не известно исключений.

Изложенные всего на 16 страницах простые исходные положения необходимы и достаточны для того, чтобы вывести из электронного строения атомов всё разнообразие известных химических элементов, объединённое в Периодическую систему (ПС).

Вопросы для самопроверки

1. Приведите примеры одноэлектронных и многоэлектронных частиц (нейтральных и заряженных).
2. В чем состоит отличие в описании электрона в одноэлектронных и многоэлектронных частицах?
3. Что такое экранирование?
4. Почему для многоэлектронных частиц энергия электронов зависит от  $\ell$ ?
5. Можно ли определить энергию электронов в Li и  $\text{Li}^{2+}$  по уравнению (4)  $E_n = -C/n^2$  или по уравнению (5)  $E_n = -Z^2C/n^2$ ?
6. Сравните энергии 1s-электрона для Li и  $\text{Li}^{2+}$ .
7. Почему полезно помнить величину 13,6 эВ?
8. Какая частица имеет больший размер – He или  $\text{He}^+$ ?
9. Расположите в порядке возрастания энергии АО 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f в многоэлектронных частицах, используя правило  $n + \ell$ .



10. Можно ли утверждать, что для любой многоэлектронной частицы в любом состоянии уровень  $4s$  выше, чем  $3d$ ?
11. Что такое потенциал ионизации; сродство к электрону?
12. Что больше – второй потенциал ионизации He или третий Li?
13. Почему потенциал ионизации любой нейтральной частицы всегда больше (по модулю), чем сродство к электрону?
14. Сформулируйте принцип Паули.

### 2.3. Электронные конфигурации одноатомных частиц

Быть может, эти электроны –  
 Миры, где пять материков,  
 Искусства, знания, войны, троны  
 И память сорока веков!...  
 ...Их меры малы, но всё та же  
 Их бесконечность, как и здесь...  
*Валерий Брюсов. Мир электрона*

#### 2.3.1. Нейтральные атомы в основном состоянии

Принцип Паули может быть переформулирован: **на одной атомной орбитали может размещаться не более двух электронов с разными спиновыми числами** – такую АО называют *заполненной*, электроны на ней – *спаренными*. **Атомная орбиталь, содержащая один электрон, называется полузаполненной** (частично заполненной), электрон – *неспаренным*. **Незаполненная электронами АО называется вакантной**.

Ещё раз напомним условность терминологии: АО – не орбита, по которой вращается электрон, как Земля вокруг Солнца, не некоторое пространство вокруг ядра, в котором «размещается» электрон, а абстрактное понятие, математическая  $\psi$ -функция, три значения квантовых чисел ( $n, \ell, m$ ), полностью характеризующие энергию и другие свойства электрона. Но сложившаяся терминология именно такова: говорят о нахождении электронов на АО, заселении орбиталей электронами и т. п.

Количество электронов на энергетическом уровне с данным  $\ell$  обозначают индексом справа вверху от символа АО. Убедитесь самостоятельно, рассмотрев все допустимые значения квантовых чисел, что всего в атоме может находиться не более двух электронов с  $n = 1$  (единственное разрешенное значение  $\ell = 0$  и  $m = 0$ ); не более

восьми электронов для  $n = 2$ ; не более 18 для  $n = 3$  и вообще не более  $2n^2$  для произвольного  $n$ . Максимальное количество электронов с определённым  $\ell$  для каждого электронного слоя составляет  $ns^2$ ,  $np^6$  ( $n \geq 2$ ),  $nd^{10}$  ( $n \geq 3$ ),  $nf^{14}$  ( $n \geq 4$ ) и т. д.

Электроны с одинаковым значением  $n$  называют *электронным слоем*. Можно сказать (хотя и с оговорками), что такие электроны действительно чаще находятся в некотором слое, описанном вокруг ядра, или, согласно другому подходу, образуют слой электронной плотности вокруг ядра. Однако не следует забывать, что электронное облако не имеет точно очерченных границ. Исторически сложились буквенные обозначения электронных слоёв:

Главное квантовое число $n$	1	2	3	4	5	6	7	и т. д.
Обозначение электронного слоя	K	L	M	N	O	P	Q	

Энергетические уровни с одинаковым  $\ell$  называют *подуровнями* (2p-подуровень, d-подуровни и т. п.).

Заполнение орбиталей электронами происходит согласно двум основополагающим законам природы – *принципу наименьшей энергии* и *принципу Паули*.

Согласно первому принципу, заселение АО электронами начинается с орбитали, имеющей самую низкую энергию (1s), затем последовательно, по мере повышения их энергии, заполняются остальные АО (расположение энергетических уровней определяется правилом  $n + \ell$  и приведено на рис. 11).

Основным состоянием одноэлектронных частиц будет состояние с  $n = 1$  и  $\ell = 0$ , т. е. электрон на 1s-орбитали.

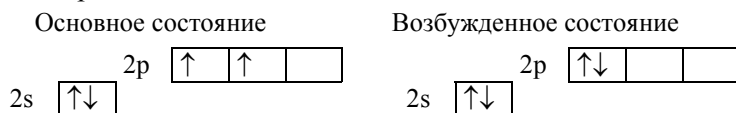
Электроны в атоме подчиняются также *правилу Гунда*, гласящему, что заселение АО электронами происходит таким образом, чтобы при выполнении принципов минимума энергии и Паули суммарный спин атома был максимальным (правило Гунда справедливо только для основного состояния частиц и может нарушаться для возбужденных состояний).

Совокупность заполненных (полностью или частично) атомных орбиталей частицы называется её *электронной конфигурацией*.

Электронные конфигурации  $\text{H } 1s^1$ ,  $\text{He } 1s^2$ ,  $\text{Li } 1s^2 2s^1$ ,  $\text{Be } 1s^2 2s^2$ ,  $\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$  для основных состояний приведены здесь в виде символов. Для их построения достаточно принципа Паули.

Иная ситуация – для углерода. Четыре электрона второго слоя можно распределить по АО двумя отличающимися по энергии способами. По правилу Гунда у атома С должна быть в основном состоянии конфигурация  $1s^2 2s^2 2p_x^1 p_y^1$  с суммарным спином 1 для валентных электронов (левая схема), а не  $1s^2 2s^2 2p_x^2$  с суммарным спином 0 (правая), которую нужно рассматривать как одну из возможных возбужденных конфигураций углерода.

Ниже представлена схема квантовых ячеек для атома С.



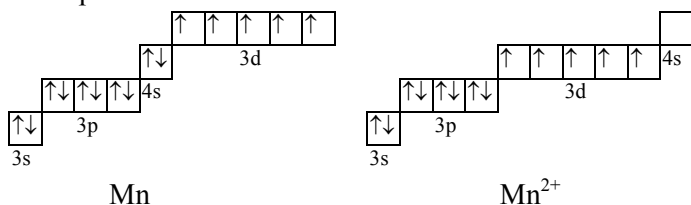
Схемы в виде квантовых ячеек более информативны и понятны при овладении материалом, из них наглядно видно заполнение АО: какие заполнены полностью, какие – частично, количество неспаренных электронов. Поэтому на начальном этапе изучения рекомендуется при записи электронных конфигураций использовать такую схему и лишь затем, по мере накопления опыта, переходить к символической записи (хотя во многих случаях и символическая запись даёт однозначное описание состояния электронов в атоме). Для формы изображения квантовых ячеек строгих правил нет.

### 2.3.2. Атомы в возбужденном состоянии и ионы

Электронные конфигурации ионов в основном состоянии (для заряда не более 3–4 единиц) подчиняются тем же закономерностям, что и для нейтральных атомов (**за исключением катионов d- и f-элементов!**). Так, электронная конфигурация иона  $\text{N}^+$ , имеющего четыре валентных электрона, как и у атома С (*изоэлектронные частицы* – частицы с одинаковым числом электронов), совпадает с конфигурацией атома С –  $[\text{He}]2s^2 2p^2$ ; у иона  $\text{F}^-$  конфигурация такая же, как у атома Ne; у  $\text{Se}^{2-}$  –  $[\text{Kr}]$ , и т. п. Здесь электронные конфигурации приведены *в краткой форме*, где конфигурация внутренних электронов, соответствующая конфигурации предыдущего элемента VIIIA группы (благородного газа), записывается как символ этого

элемента в квадратных скобках  $([\text{He}] = 1s^2, [\text{Kr}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$  и т. п.)

Для катионов d- и f-элементов (которые определены в подразд. 2.4) взаимное расположение энергетических уровней иное, чем для нейтральных атомов в основном состоянии, правило  $n + \ell$  для них не выполняется\*. При ионизации атомов, как и при возбуждении электронов, сначала удаляются все ns-электроны и только потом  $(n - 1)d$  и/или  $(n - 2)f$ -электроны. Так, конфигурация атома Mn  $[\text{Ar}]3d^5 4s^{2**}$ , а иона  $\text{Mn}^{2+}$   $[\text{Ar}]3d^5$ , т. е. имеется пять неспаренных электронов.



Такая же конфигурация,  $[\text{Ar}]3d^5$ , у изоэлектронного иона  $\text{Fe}^{3+}$ . У иона  $\text{Er}^{3+}$  конфигурация  $[\text{Xe}]4f^{11}$ , у  $\text{Tb}^{4+}$   $[\text{Xe}]4f^7$  и т. п. Необходимо запомнить, что порядок отрыва электронов от атомов d- и f-элементов отличается от порядка заполнения АО: ns-(n-1)d-np.

Некоторую аналогию с катионами d- и f-элементов можно провести и для электронных конфигураций атомов в молекулах при возбуждении электронов на d-подуровень. Так, для атома фосфора,  $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$ , в этом случае энергетически выгоднее состояние  $[\text{Ne}]3s^1 3p^3 3d^1$ , а не  $[\text{Ne}]3s^1 3p^3 4s^1$ ,  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2 4s^1$ ,  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2 3d^1$  или какие-либо иные. Иначе, возбуждение электронов происходит прежде всего в пределах данного электронного слоя (в случае P – третьего), возбуждение в слой с большим n (для P – на 4s) менее выгодно.

Здесь не происходит нарушения принципа наименьшей энергии. Взаимное расположение 3d и 4s-уровней не является раз и навсегда

\*Причина – изменение расположения энергетических уровней из-за увеличения эффективного заряда ядра при ионизации – (см. с. 33 и рис. 10).

\*\*При записи электронных конфигураций обычно располагают АО в порядке возрастания n, хотя реальное расположение энергетических уровней для Mn соответствует  $[\text{Ar}]4s^2 3d^5$ .

определенным для любых состояний атома (см. рис. 10); в основном состоянии ниже расположен 4s-уровень; но в возбужденных состояниях иное взаимное влияние электронов, уровни могут меняться местами, и ниже оказывается 3d-уровень (это вообще характерно для всех  $(n - 2)f$ -,  $(n - 1)d$ -, ns-уровней).

Итак, попробуем коротко и популярно, но всё же достаточно близко к современным научным представлениям описать, как устроен атом. Вокруг очень маленького, но тяжёлого, положительно заряженного ядра (заряд  $Z^+$ ) размещаются лёгкие, отрицательно заряженные электроны – электронная оболочка, представляющая собой электронное облако, не имеющее чётких границ, так что с некоторой вероятностью электрон может оказаться сколь угодно далеко от ядра. Но чаще электроны для каждого  $n$  находятся на примерно одинаковом расстоянии от ядра, так что, хотя и условно, можно выделить слои электронной плотности, внутри которых электроны с меньшими  $\ell$  в среднем размещаются ближе к ядру и существует перекрывание этих слоёв. Перекрывание тем больше, чем больше  $n$ . При этом состояние каждого электрона строго регламентировано четвёркой квантовых чисел, определяющих энергию и другие характеристики электрона. Электроны ближайших к ядру слоев большую часть времени проводят близко к ядру, прочно связаны с ядром и не принимают участия в химических превращениях. Это **внутренние электроны**. **Химические свойства зависят от внешних – валентных электронов**. Перейдём к более конкретному рассмотрению взаимосвязи электронного строения и физико-химических свойств сначала отдельных атомов, а затем и веществ.

Вопросы для самопроверки

1. Сколько электронов может располагаться в К-, М-, Q-слоях?
2. Почему для химии важны только внешние и не важны внутренние электроны?
3. Всегда ли выполняются: принцип Паули, правило Гунда, правило  $n + \ell$  ?
4. Постройте в виде квантовых ячеек и запишите в символической форме электронные конфигурации N и O в основном состоянии.
5. То же для  $N^+$ ,  $N^-$ ,  $O^+$ ,  $O^-$ .
6. То же для Fe,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

7. Приведите примеры электронных конфигураций H, C, O и O<sup>+</sup> в возбужденных состояниях.
8. Сколько заполненных, полузаполненных и вакантных АО у атома N в основном состоянии?
9. Каким частицам соответствуют следующие электронные конфигурации: 1s<sup>2</sup>; 1s<sup>1</sup>2s<sup>1</sup>; 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>? Какие из них могут относиться к возбужденным состояниям?
10. Сколько неспаренных электронов имеется у атомов H, He, Be, N, F в основном состоянии? Каков их суммарный спин?
11. Приведите пример электронной конфигурации атома N с суммарным спином 1/2. Выполняется ли для нее правило Гунда?
12. Возможна ли конфигурация 1s<sup>2</sup>2003p<sup>1</sup> для атома Li?

#### 2.4. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Свойства простых и сложных тел находятся в периодической зависимости от атомного веса элементов только потому, что свойства простых и сложных тел сами составляют результат свойств элементов, их образующих.

*Д. И. Менделеев*

В соответствии с изложенными в предыдущем разделе представлениями элементы с  $Z$  от 1 до 10 имеют в основном состоянии электронные конфигурации, сведённые в табл. 4. В 1869 г. русский химик Д. И. Менделеев, основываясь на периодичности физических и химических свойств простых веществ и соединений в зависимости от их молярной массы (как тогда говорили, атомного веса), предложил **Периодическую систему элементов (ПС)**. Химические элементы были сведены им в таблицу, в которой элементы классифицировались по **группам** и **периодам**. Дальнейшее развитие науки показало, что идеи Д. И. Менделеева не только подтвердились, но и были обнаружены предсказанные им, но неизвестные в то время элементы. Впоследствии было уточнено, что все свойства атомов определяются не массой, а атомным номером, который однозначно задаёт электронную конфигурацию.

Существует несколько вариантов графического изображения ПС, приведённых на обложке, – таблицы с разным количеством строк и столбцов (длинная форма – на с. 2, краткая – на с. 3 и сверхдлинная – на с. 4).

Каждому элементу в порядке возрастания  $Z$  отводится в ПС своё место (буквально – своя «клетка»), где рядом с символом элемента приводятся атомный номер, средняя атомная масса для природного содержания изотопов, иногда конфигурация валентных электронов и другая информация.

У  ${}_1\text{H}$  и  ${}_2\text{He}$  электроны заполняют только первый электронный слой ( $n = 1$ , К-слой).

Таблица 4

**Электронная конфигурация атомов 2-го периода**

Z	Элемент	Электронная конфигурация	Размещение электронов на АО					Число неспаренных электронов
			1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	
1	H	1s <sup>1</sup>	↑					1
2	He	1s <sup>2</sup>	↑↓					0
3	Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	↑↓	↑				1
4	Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	↑↓	↑↓				0
5	B	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	↑↓	↑↓	↑			1
6	C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	↑↓	↑↓	↑	↑		2
7	N	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
8	O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
9	F	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1
10	Ne	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

Для элементов от 3 до 10 (от  ${}_3\text{Li}$  до  ${}_{10}\text{Ne}$ ) заполняется второй слой, относительно второго первый слой (полностью заполненный) оказывается **внутренним**. Внутренние электроны находятся очень близко от ядра, прочно связаны с ним и поэтому не участвуют в химических превращениях. Для химии важны электроны с наибольшим (для основного состояния!) значением  $n$  – электроны **внешнего** (как показано далее, для **d-** и **f-электронов** и **предвнешнего**) **слоя**, называемые **валентными**.

Заполнение электронами АО элементов с  $Z$  от 11 до 18 (от Na до Ar) происходит аналогично элементам с  $Z$  от 3 до 10, только при полностью заполненном втором (здесь – внутреннем) электронном слое происходит последовательное заполнение АО третьего, валентного, слоя, так что электронные конфигурации меняются от

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  для Na до  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  для Ar, периодически пробегая те же самые комбинации квантовых чисел, что и для элементов с атомным номером, отличающимся на 8. Логично, что последовательности элементов от 1 до 2, от 3 до 10, от 11 до 18 назвали **периодами** (первым, вторым, третьим соответственно). Графически периоды занимают горизонтальные строки в длинной форме периодической системы.

Казалось бы, что в третьем периоде должно быть не 8, а 18 ( $2 + 6 + 10$ ) элементов вследствие появления 3d-АО. Это действительно могло бы быть так, если бы не изменение относительного расположения энергетических уровней 3d-АО и 4s-АО. Взаимное отталкивание находящихся в одном слое s-, p-, d- и f-электронов различно, а энергии ns-,  $(n - 1)d$ -,  $(n - 2)f$ -электронов близки, и поэтому энергия 4s-электронов оказывается ниже, чем 3d (см. рис. 10), и десять элементов, у которых происходит последовательное заполнение 3d-АО, – это элементы четвертого периода, с Z от 21 до 30, от Sc,  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ , до Zn  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ . А начинается четвертый период с  ${}_{19}\text{K}$ ,  $[\text{Ar}] 4s^1$  и  ${}_{20}\text{Ca}$ ,  $[\text{Ar}]4s^2$ .

Далее вы можете сами потренироваться в построении ПС. Четвертый период закончится  ${}_{36}\text{Kr}$ ,  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$ . Пятый также включает 18 элементов: два s-элемента, Rb и Sr, десять d-элементов (от Y до Cd), шесть p-элементов (от In до Xe).

Элементы с одинаковой электронной конфигурацией объединяют в **группы (подгруппы)** (табл. 5; см. также таблицы Периодической системы элементов на обложке).

В табл. 5 арабскими цифрами приведена современная международная нумерация групп, римскими – традиционная. В традиционной восемь групп подразделяют на главные (A) и побочные (B) подгруппы. В главные входят s- и p-элементы (имеющие валентные либо только s-электроны, либо s- и p-), называемые **непереходными**.

В побочные подгруппы относят d- и f-элементы. Эти элементы называются **переходными**. Все переходные элементы – металлы.

В шестом и седьмом периодах заполняются 4f- и 5f-АО соответственно. Эти f-элементы выделяют в два отдельных семейства **лантаноидов** и **актиноидов** по 14 f-элементов (Ce – Lu и Th – Lr). Фактическая электронная конфигурация La  $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ , а не предсказанная из правила  $n + \ell$   $[\text{Xe}]4f^1 6s^2$ , поэтому обычно лантан относят к



подгруппе ШВ и d-элементам (с. 2 и 3 обложки). Но по правилу  $n + \ell$  лантан должен быть первым f-элементом, а лютеций с полностью заполненным f-подуровнем и конфигурацией  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ , т. е.  $(n-1)d^1ns^2$ , логичнее было бы отнести к d-элементам и включить в международную группу 3 или ШВ. Такой вариант классификации указан на с. 4 обложки в сверхдлинной форме ПС, поэтому не следует удивляться тому, что La отнесён нами в одном месте к d-, а в другом к f-элементам. Аналогичная ситуация и с актиноидами. Эта возможность неоднозначной классификации никак не сказывается на свойствах элементов и не имеет большого значения.

Таблица 5

Размещение элементов по подгруппам в ПС

Группа	Подгруппа	Валентные электроны	Элементы	Семейства	
1	IA	$ns^1$	$(1\text{H}), {}_3\text{Li} - {}_{87}\text{Fr}$	s	
2	IIA	$ns^2$	${}_4\text{Be} - {}_{88}\text{Ra}$		
3	ШВ	$(n-1)d^1ns^2$	${}_{21}\text{Sc} - {}_{89}\text{Ac}$	d	
4	IVB	$(n-1)d^2ns^2$	${}_{22}\text{Ti} - {}_{104}\text{Db}$		
5	VB	$(n-1)d^3ns^2$	${}_{23}\text{V} - {}_{105}\text{Jl}$		
6	VIB	$(n-1)d^4ns^2$	${}_{24}\text{Cr} - {}_{106}\text{Rf}$		
7	VIIB	$(n-1)d^5ns^2$	${}_{25}\text{Mn} - {}_{107}\text{Bh}$		
8	VIIIB	$(n-1)d^6ns^2$	${}_{26}\text{Fe} - {}_{108}\text{Hn}$		
9	(элементы триад)	$(n-1)d^7ns^2$	${}_{27}\text{Co} - {}_{109}\text{Mt}$		
10		$(n-1)d^8ns^2$	${}_{28}\text{Ni} - {}_{110}\text{Э}$		
11	IB	$(n-1)d^{10}ns^1$	${}_{29}\text{Cu} - {}_{79}\text{Au}$		p
12	IIIB	$(n-1)d^{10}ns^2$	${}_{30}\text{Zn} - {}_{80}\text{Hg}$		
13	IIIA	$ns^2np^1$	${}_5\text{B} - {}_{81}\text{Tl}$		
14	IVA	$ns^2np^2$	${}_6\text{C} - {}_{82}\text{Pb}$		
15	VA	$ns^2np^3$	${}_7\text{N} - {}_{83}\text{Bi}$		
16	VIA	$ns^2np^4$	${}_8\text{O} - {}_{84}\text{Po}$		
17	VIIA	$ns^2np^5$	$(1\text{H}), {}_9\text{F} - {}_{85}\text{At}$		
18	VIIIA	$ns^2np^6$	${}_2\text{He} - {}_{86}\text{Rn}$		

Встречаются и другие исключения из правил заполнения электронных конфигураций. Их в ПС около десятка. Самое важное – металлы подгруппы IB (Cu, Ag, Au), у которых фактически имеются

электронные конфигурации  $(n-1)d^{10}ns^1$ , а не «теоретические»  $(n-1)d^9ns^2$ . Исключения связаны с тем, что энергии  $(n-2)f$ ,  $(n-1)d$  и  $ns$ -электронов мало отличаются, а заполненные и полузаполненные подуровни ( $d^{10}$ ,  $f^{14}$ ,  $d^5$ ,  $f^7$ ) имеют повышенную устойчивость\*.

В *длинной (развернутой)* форме ПС 18 столбцов по количеству международных групп и 7 строк по количеству периодов, в *сверхдлинной* – 32 столбца,  $ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np^6$  – по максимальному количеству внешних электронов.

В *короткой* форме ПС объединяют в один столбец элементы главной и соответствующей побочной подгрупп, причем элементы *триад* (групп 8–10 или подгруппы VIIIВ) помещают в один восьмой столбец, и столбцов получается восемь. Но начиная с 4-го периода в каждом из первых семи столбцов оказывается по два элемента главной и побочной подгрупп. Поэтому периоды с 4-го по 6-й делят на два *ряда* каждый – непереходных и переходных элементов; строки также делят на две, и всего их получается 10: первые три соответствуют первым трем периодам; строки 4–5, 6–7, 8–9 – периодам 4-му, 5-му, 6-му; десятая строка – 7-му периоду, пока неполному. При этом приходится каждый ряд размещать в двух строках. Например, в первом ряду  $d$ -элементов, элементы от  ${}_{21}\text{Sc}$  до  ${}_{28}\text{Ni}$  оказываются в 4-й строке, а  ${}_{29}\text{Cu}$  и  ${}_{30}\text{Zn}$  в пятой. Непереходные элементы периодов «разрываются» десяткой  $d$ -элементов и тоже попадают в разные строки:  $s$ -элементы ( ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{20}\text{Ca}$ ) – в четвертую,  $p$ -элементы (от  ${}_{31}\text{Ga}$  до  ${}_{36}\text{Kr}$ ) – в пятую.

Семейства лантаноидов и актиноидов обычно помещают отдельно, вне таблицы ПС. *Сверхдлинная* форма включает семейства  $f$ -элементов в саму таблицу, которая насчитывает тогда  $2 + 6 + 10 + 14 = 32$  столбца и 7 строк по числу периодов, но такая форма неудобна для типографского воспроизведения. У каждой формы ПС есть свои достоинства и недостатки, но сверхдлинная форма точнее отражает электронное строение атомов.

От положения элемента в ПС полностью зависят его физико-химические свойства, причем изменяются они с ростом  $Z$  периодически. Например, размер атома.

---

\*Один из примеров –  $[\text{Kr}]4d^55s^1$  вместо «теоретической»  $[\text{Kr}]4d^45s^2$  для Мо.

Как уже говорилось, это условное понятие. Для иллюстрации периодичности свойств удобнее всего *орбитальные радиусы* атомов,  $R_{\text{орб.}}$  – расстояния от ядра до наиболее удаленного от него максимума электронной плотности. Для H  $R_{\text{орб.}}$  равен боровскому радиусу,  $\sim 0,5 \text{ \AA}$ . Для He возрастают заряд ядра и соответственно притяжение электронов к ядру, что должно уменьшать  $R_{\text{орб.}}$ . Но в противоположную сторону действует межэлектронное отталкивание (экранирование), которое должно уменьшать притяжение электронов к ядру и увеличивать их среднее расстояние от ядра. Более сильным оказывается первый эффект (в п. 2.2.2 приводилась оценка  $Z^*_{\text{He}} \approx 1,7$ ). Таким образом,  $R_{\text{орб.}}(\text{He}) < R_{\text{орб.}}(\text{H})$ . При переходе к Li более существ-

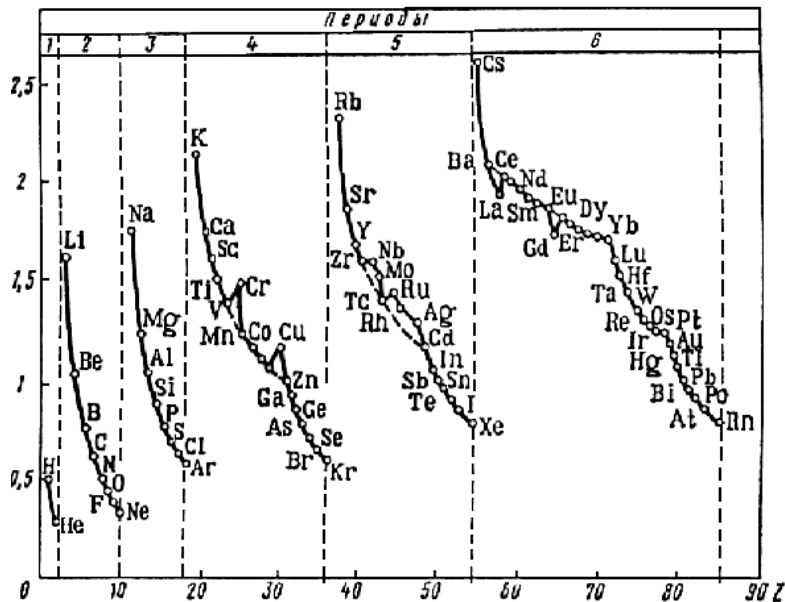


Рис. 12. Орбитальные радиусы атомов (в Å)

ственным оказывается увеличение числа электронных слоев с 1 до 2 – электроны с  $n = 2$  оказываются более удаленными от ядра, чем для  $n = 1$  не только для атомов H (см. рис. 4), но и для многоэлектронных частиц.

Зависимость  $R_{\text{орб.}}$  от  $Z$  приведена на рис. 12. Здесь важно усвоить две тенденции. **Внутри периода орбитальные радиусы уменьшаются слева направо**, вследствие того что в пределах одно-

го электронного слоя увеличение заряда ядра преобладает над межэлектронным отталкиванием. По подгруппе  $R_{orb}$  увеличиваются сверху вниз, вследствие того что увеличение числа электронных слоев доминирует над увеличением  $Z$ . От этих тенденций имеются незначительные отклонения, связанные главным образом с большей устойчивостью полузаполненных оболочек, о чем уже упоминалось ранее. Хотя данные рис. 12 – расчетные и далеко не для всех атомов можно экспериментально проверить эти расчеты, в целом указанные тенденции не вызывают никаких сомнений и подтверждаются реальными измерениями атомных и ионных радиусов (о чем пойдет речь в разд. 5) и крайне важны для понимания строения многих веществ и их химических свойств.

Интересно, что зависимость экспериментально измеренных энергий ионизации от  $Z$  имеет противоположный характер по сравнению с  $R_{orb}(Z)$  (рис. 13). Это понятно, так как причины этой периодической зависимости те же – чем дальше находится валентный электрон от ядра и чем меньше эффективный заряд ядра, тем меньшая энергия тратится на его отрыв от атома. Поэтому наименьшая энергия ионизации в периоде всегда у элементов подгруппы IA (щелочных металлов), наибольшая – для VIIA (благородных газов). По подгруппе потенциалы ионизации уменьшаются сверху вниз, от Li к Fr, O к Po, F к At, и т. п.

Зависимость сродства к электрону  $E_e$  от  $Z$  сложнее, но можно выделить главное. Энергетически выгодно присоединение электрона к таким атомам, для которых при этом будет завершаться электронный слой (или стремиться к завершению, а также будет образовываться полузаполненный подуровень). Прежде всего, это атомы галогенов (группа VIIA), для которых  $E_e$  составляет приблизительно  $-3$  эВ (минимальная величина для Cl и F около  $-3,5$  эВ); сродство к электрону отрицательно (т. е. его присоединение энергетически выгодно) также для H, O, P и многих других атомов.

Отметим, что изотопы любого элемента, естественно, имеют одинаковую электронную конфигурацию и определяемые ей свойства, включая химические (от размера атомов, потенциала ионизации и расположения энергетических уровней до стехиометрии соединений). Различия проявляются только в свойствах, связанных с массой атомов, например в скоростях протекания реакций – изотопный эф-

фekt (наиболее существен для изотопов водорода, у которых массы отличаются в 2–3 раза, и незначителен для других элементов), и в магнитных свойствах, связанных со спином атомных ядер.

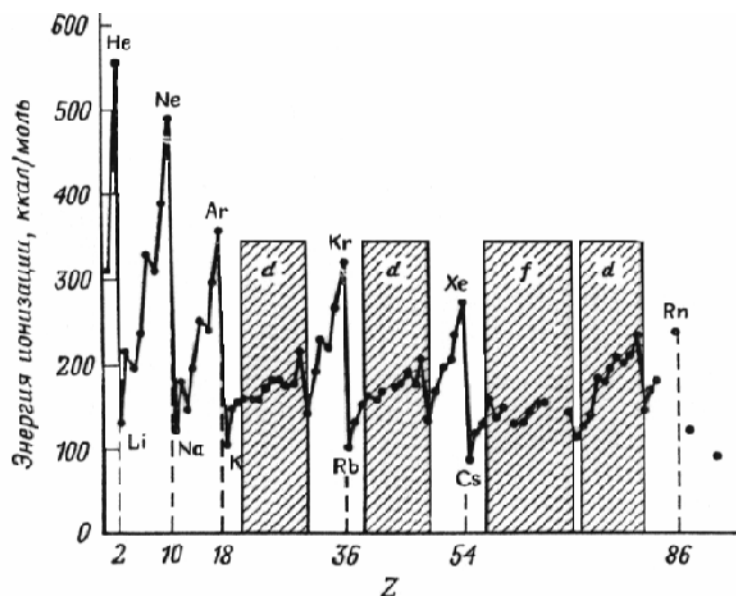


Рис. 13. Потенциалы ионизации атомов

В природе не обнаружено до настоящего времени элементов с  $Z > 92$  (трансурановых), а также практически не встречаются технеций  ${}_{43}\text{Tc}$ , прометий  ${}_{61}\text{Pm}$ , астат  ${}_{85}\text{At}$  и франций  ${}_{87}\text{Fr}$ . Эти элементы получены искусственным путем, с помощью ядерных реакций. Однако их электронное строение и физико-химические свойства полностью соответствуют изложенным закономерностям ПС.

Ядра некоторых природных изотопов и всех искусственно полученных неустойчивы, эти изотопы радиоактивны (разд. 1). При  $Z > 92$  становятся неустойчивыми все ядра, причем чем больше  $Z$ , тем неустойчивее. Современные физические методы исследования позволяют регистрировать буквально единичные ядра таких элементов, полученных в ускорителях при условиях, далеких от нормальных; времена жизни таких частиц составляют от минут до долей секунды. Новые элементы синтезируют иногда по несколько изотопов

в год, поэтому трудно точно сказать, на котором элементе обрывается сегодня ПС. Вряд ли пока можно говорить о химии этих элементов из-за очень малого, буквально в штуках атомов, их количества, короткого времени жизни и как следствие неизученности свойств.

Будут ли  ${}_{121}\text{Э}$ – ${}_{138}\text{Э}$  g-элементами? Ответа на этот вопрос пока нет. Скорее всего он риторический, так как пока что с ростом  $Z$  ядра оказываются все менее стабильными. Впрочем, не опровергнута гипотеза о существовании «острова» стабильности для дважды магических ядер с  $Z = 114$  или  $126$  (см. разд. 1).

Очень интересно, сколько новых элементов еще может быть получено? Современные теоретические расчеты показывают, что ПС должна закончиться примерно при  $Z = 150$ – $168$ . При дальнейшем росте  $Z$  резко возрастает размер ядра и теоретики предсказывают электронный захват K- и L-электронов ядром, вместо синтеза новых элементов будут образовываться изотопы известных.

Пока синтез новых элементов и изотопов не выявил отклонений от изложенных закономерностей электронного строения атомов. Так что можно смело размещать  ${}_{110}\text{Э}$  в подгруппу VIIIВ,  ${}_{111}\text{Э}$  в IB и т. п.

Вопросы для самопроверки

1. Запишите электронную конфигурацию элемента группы 14 (подгруппы VIВ) 4-го периода в основном состоянии.
2. Сколько элементов и почему содержится в каждом периоде?
3. У элементов каких подгрупп суммарный спин атома в основном состоянии равен 4?
4. Почему электронная конфигурация Сг отлична от предсказанной?
5. Что можно определить, зная атомный номер элемента?
6. Какая информация заложена в номере периода, группы, подгруппы?
7. Предскажите электронную конфигурацию  ${}_{112}\text{Э}$ .
8. Расположите в порядке возрастания радиусы  $\text{F}$ ,  $\text{F}^+$  и  $\text{F}^-$ .
9. Расположите в порядке возрастания радиусы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{K}$ .
10. Какие потенциалы ионизации больше – O или S; O или N?
11. Перечислите достоинства и недостатки (с Вашей точки зрения) разных форм записи периодической системы.

## Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)

Периоды	Группы элементов																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	(1H)																1H	2He
2	3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
3	11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57La*	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89Ac**	104Db	105Jl	106Rf	107Bh	108Hn	109Mt	110	111	112	...	...				
	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>	p <sup>1</sup>	p <sup>2</sup>	p <sup>3</sup>	p <sup>4</sup>	p <sup>5</sup>	p <sup>6</sup>
	s		d										p					

\*Лантаноиды

58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

\*\*Актиноиды

90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr
------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

**ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА (короткая форма)**

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ															
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								
1	1 <b>(H)</b> водород 1.01						1 <b>H</b> водород 1.01	2 <b>He</b> гелий 4.00								
2	3 <b>Li</b> литий 6.94	4 <b>Be</b> бериллий 9.01	5 <b>B</b> бор 10.81	6 <b>C</b> углерод 12.01	7 <b>N</b> азот 14.01	8 <b>O</b> кислород 16.00	9 <b>F</b> фтор 19.00	10 <b>Ne</b> неон 20.18								
3	11 <b>Na</b> натрий 22.99	12 <b>Mg</b> магний 24.31	13 <b>Al</b> алюминий 26.98	14 <b>Si</b> Кремний 28.09	15 <b>P</b> фосфор 30.97	16 <b>S</b> сера 32.07	17 <b>Cl</b> хлор 35.45	18 <b>Ar</b> аргон 39.95								
4	19 <b>K</b> калий 39.10	20 <b>Ca</b> кальций 40.08	21 <b>Sc</b> скандий 44.96	22 <b>Ti</b> титан 47.88	23 <b>V</b> ванадий 50.94	24 <b>Cr</b> хром 52.00	25 <b>Mn</b> марганец 54.94	26 <b>Fe</b> железо 55.85	27 <b>Co</b> кобальт 58.93	28 <b>Ni</b> никель 58.69						
	29 <b>Cu</b> медь 63.55	30 <b>Zn</b> цинк 65.38	31 <b>Ga</b> галлий 69.72	32 <b>Ge</b> германий 72.59	33 <b>As</b> мышьяк 74.92	34 <b>Se</b> Селен 78.96	35 <b>Br</b> бром 79.90	36 <b>Kr</b> криптон 83.80								
5	37 <b>Rb</b> рубидий 85.47	38 <b>Sr</b> стронций 87.62	39 <b>Y</b> иттрий 88.91	40 <b>Zr</b> цирконий 91.22	41 <b>Nb</b> ниобий 92.91	42 <b>Mo</b> молибден 95.94	43 <b>Tc</b> технеций [99]	44 <b>Ru</b> рутений 101.07	45 <b>Rh</b> родий 102.91	46 <b>Pd</b> палладий 106.42						
	47 <b>Ag</b> серебро 107.87	48 <b>Cd</b> кадмий 112.41	49 <b>In</b> индий 114.82	50 <b>Sn</b> олово 118.71	51 <b>Sb</b> сурьма 121.75	52 <b>Te</b> теллур 127.60	53 <b>I</b> иод 126.90	54 <b>Xe</b> ксенон 131.29								
6	55 <b>Cs</b> цезий 132.91	56 <b>Ba</b> барий 137.33	57* <b>La</b> лантан 138.91	72 <b>Hf</b> гафний 178.49	73 <b>Ta</b> тантал 180.95	74 <b>W</b> вольфрам 183.85	75 <b>Re</b> рений 186.21	76 <b>Os</b> осмий 190.2	77 <b>Ir</b> иридий 192.22	78 <b>Pt</b> платина 195.08						
	79 <b>Au</b> золото 196.97	80 <b>Hg</b> ртуть 200.59	81 <b>Tl</b> таллий 204.38	82 <b>Pb</b> свинец 207.2	83 <b>Bi</b> висмут 208.98	84 <b>Po</b> полоний [209]	85 <b>At</b> астат [210]	86 <b>Rn</b> радон [222]								
7	87 <b>Fr</b> франций [223]	88 <b>Ra</b> радий [226]	89** <b>Ac</b> актиний [227]	104 <b>Db</b> дубний [261]	105 <b>Lr</b> лоренций [262]	106 <b>Rf</b> резерфордий [263]	107 <b>Bh</b> борий [264]	108 <b>Hn</b> гангий [265]	109 <b>Mt</b> мейтнерий [266]							
*	58 <b>Ce</b> церий 140.12	59 <b>Pr</b> празеодим 140.91	60 <b>Nd</b> неодим 144.24	61 <b>Pm</b> прометий [145]	62 <b>Sm</b> самарий 150.36	63 <b>Eu</b> европий 151.96	64 <b>Gd</b> гадолиний 157.25	65 <b>Tb</b> тербий 158.93	66 <b>Dy</b> диспрозий 162.50	67 <b>Ho</b> гольмий 164.93	68 <b>Er</b> эрбий 167.26	69 <b>Tm</b> тулий 168.93	70 <b>Yb</b> иттербий 173.04	71 <b>Lu</b> лютеций 174.97		
**	90 <b>Th</b> торий 232.04	91 <b>Pa</b> проактиний [231]	92 <b>U</b> уран 238.03	93 <b>Np</b> нептуний [237]	94 <b>Pu</b> плутоний [244]	95 <b>Am</b> амерций [243]	96 <b>Cm</b> курий [247]	97 <b>Bk</b> берклий [247]	98 <b>Cf</b> калifornий [251]	99 <b>Es</b> эйнштейний [254]	100 <b>Fm</b> фермий [257]	101 <b>Md</b> менделевий [258]	102 <b>No</b> нобелий [259]	103 <b>Lr</b> лоренций [260]		



**Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (сверхдлинная форма)**

Периоды	Группы элементов																																											
	I A	II A	Семейства										III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B	III A	IV A	V A	V I A	VII A	VI II A																	
1	(1) (H)																								1 H	2 He																		
2	3 Li	4 Be																							5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
3	11 Na	12 Mg																								13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar													
4	19 K	20 Ca																								21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
5	37 Rb	38 Sr																									39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	3T c	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn												
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Db	105 Jl	106 Rf	107 Bh	108 Hn	109 Mt	110	111	112	...	...																
	s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	f <sup>1</sup>	f <sup>2</sup>	f <sup>3</sup>	f <sup>4</sup>	f <sup>5</sup>	f <sup>6</sup>	f <sup>7</sup>	f <sup>8</sup>	f <sup>9</sup>	f <sup>10</sup>	f <sup>11</sup>	f <sup>12</sup>	f <sup>13</sup>	f <sup>14</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>	p <sup>1</sup>	p <sup>2</sup>	p <sup>3</sup>	p <sup>4</sup>	p <sup>5</sup>	p <sup>6</sup>												
	s		f										d										p																					