

УДК 544.1(075.8)
ББК 24.51я73
Л63

*Печатается по решению кафедры общей и неорганической химии
химического факультета Южного федерального университета
(протокол № 1 от 1 февраля 2021 г.)*

Рецензенты:

профессор кафедры физической химии Кубанского государственного
университета, доктор химических наук *С. А. Шкирская*;

профессор кафедры общей и неорганической химии химического факультета
Южного федерального университета, доктор технических наук *А. А. Нестеров*

Лисневская, И. В.

Л68 Строение вещества : учебник / И. В. Лисневская ; Южный феде-
ральный университет. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство
Южного федерального университета, 2021. – 236 с.
ISBN 978-5-9275-3951-2

Учебник содержит систематическое изложение теоретического материала по дисциплине «Строение атома и химическая связь», преподаваемой студентам 1 курса химического факультета Южного федерального университета, обучающимся по программе бакалавриата по направлению 04.03.01 – Химия. Последовательно изложены теории, формирующие у студентов современные представления о поведении электронов в одноэлектронных и многоэлектронных атомах, на основе чего обсуждается структура Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева и закономерности изменения свойств атомов по периодам и подгруппам; рассмотрены современные ключевые теории и модели, применимые для описания различных типов связи, в том числе обсуждены способы и даны алгоритмы их применения для анализа и прогноза строения, физических и химических свойств веществ. Особое внимание уделено описанию современных базовых принципов строения веществ с преимущественно ионным характером связи, чему в литературе, адресованной студентам первых курсов вузов, уделено необоснованно недостаточное внимание.

Публикуется в авторской редакции.

ISBN 978-5-9275-3951-2

УДК 544.1(075.8)
ББК 24.51я73

© Южный федеральный университет, 2021
© Лисневская И. В., 2021

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ЧАСТЬ I	
СТРОЕНИЕ АТОМА.....	4
I.1. Экспериментальные факты, доказывающие сложность строения атома. Ранние модели строения атома	4
I.1.1. Первичные сведения о составе и строении атома	4
I.1.2. Радиоактивность	10
I.1.3. Ядерные реакции	14
I.1.4. Катодные лучи. «Кексовая» модель атома Дж.Дж.Томсона	20
I.1.5. Опыт Милликена по определению заряда электрона	23
I.1.6. Опыт Э. Резерфорда по рассеянию α -частиц и планетарная модель строения атома	25
I.1.7. Спектр испускания водорода и первая квантовая модель атома (модель Бора)	27
I.2. Корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц и экспериментальные факты, доказывающие их двойственную природу	
32	
I.2.1. Фотоэффект	33
I.2.2. Эффект Комптона	40
I.2.3. Интерференция	41
I.2.4. Дифракция	46
I.3. Современные представления о состоянии электрона в атоме	52
I.3.1. Принцип неопределенности Гейзенберга.....	52
I.3.2. Квантовомеханическое описание одноэлектронных атомов ...	52
I.3.2.1. Уравнение Шрёдингера. Волновая функция ψ	52
I.3.2.2. Квантовые числа.....	54
I.3.2.3. Физический смысл волновой функции ψ . Атомная орбиталь. Радиус и энергия атомной орбитали в водородоподобных атомах ..	55
I.3.2.4. Представление волновой функции в сферических координатах	58
I.3.2.4.а. Радиальная составляющая волновой функции	60
I.3.2.4.б. Угловые составляющие волновой функции. Образ атомной орбитали	62

I.4. Многоэлектронные атомы. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и закономерности изменения атомных свойств.....	65
I.4.1. Состояние электронов в многоэлектронных атомах. Одноэлектронное приближение. Эффекты экранирования и проникновения.....	65
I.4.2. Порядок заполнения атомных орбиталей электронами	68
I.4.3. Структура периодической системы и периодический закон...	71
I.4.4. Составление электронных формул химических элементов	73
I.4.4. Свойства атомов и их изменение в периодах и подгруппах Периодической системы	75
I.4.4.1. Орбитальные радиусы атомов	75
I.4.4.1.1. Изменение орбитальных радиусов по периодам	76
I.4.4.1.2. Орбитальные радиусы кайносимметричных орбиталей	77
I.4.4.1.3. Изменение орбитальных радиусов по подгруппам	77
I.4.4.1.3.а. Изменение орбитальных радиусов в подгруппах р-элементов	78
(на примере подгруппы галогенов)	78
I.4.4.1.3.б. Изменение орбитальных радиусов в подгруппах d-элементов (на примере подгруппы марганца)	79
I.4.4.1.3.в. Изменение орбитальных радиусов в подгруппах s-элементов	81
(на примере подгруппы щелочных металлов)	81
I.4.4.2. Эмпирические системы радиусов атомов и ионов	82
I.4.4.3. Потенциалы ионизации	84
I.4.4.3.1. Последовательное изменение потенциалов ионизации в многоэлектронных атомах	85
I.4.4.3.2. Изменение потенциалов ионизации в периодах	86
I.4.4.3.3. Изменение потенциалов ионизации в подгруппах	89
I.4.4.3.3.а. Изменение потенциалов ионизации по подгруппам р-элементов (на примере подгруппы галогенов)	90
I.4.4.3.3.б. Изменение потенциалов ионизации по подгруппам d-элементов (на примере подгруппы марганца)	92
I.4.4.3.3.в. Изменение потенциалов ионизации по подгруппам s-элементов (на примере подгруппы щелочных металлов)	93
I.4.4.4. Энергия сродства к электрону	94

I.4.4.4.1. Изменение энергии сродства к электрону в малых периодах	94
I.4.4.4.2. Изменение энергии сродства к электрону в подгруппах р-элементов (на примере подгруппы галогенов)	95
I.4.4.5. Электроотрицательность	96
I.4.4.5.1. Изменение электроотрицательности в периодах и подгруппах	97
I.4.4.6. Стабилизация степеней окисления в семействе р-элементов	99
I.4.4.7. Стабилизация степеней окисления в семействе d-элементов	102
I.4.4.8. Стабилизация степеней окисления в семействах f-элементов	105
I.4.4.9. Стабилизация степеней окисления в семействе s-элементов	107
ЧАСТЬ II	
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	108
II.1. Ковалентная связь	109
II.1.1. Общие сведения о ковалентном связывании атомов.....	109
II.1.2. Метод молекулярных орбиталей (ММО).....	114
II.1.2.1. ММО для молекулы водорода	114
II.1.2.2. ММО для двухатомных гомо- и гетероядерных молекул и ионов элементов второго периода	117
II.1.3. Принцип изоэлектронной аналогии	120
II.1.4. Метод валентных связей (МВС)	121
II.1.4.1. МВС для молекулы водорода	121
II.1.4.2. Идея резонанса валентных схем	122
II.1.4.3. Применение МВС для описания ковалентной связи в двухатомных молекулах	123
II.1.5. Stereoхимия молекул и ионов.....	124
II.1.5.1. Геометрическая форма молекул и ионов с позиций ММО	124
II.1.5.2. Геометрическая форма молекул и ионов с позиций МВС (концепция гибридизации атомных орбиталей).....	127
II.1.5.3. Применение метода валентных связей к описанию строения комплексных соединений	131
II.1.5.4. Модель отталкивания электронных пар валентных орбиталей (модель Гиллеспи)	134
II.1.5.5. Достоинства и недостатки МВС и ММО	139

II.2. Межмолекулярные взаимодействия	140
II.2.1. Общие сведения	140
II.2.2. Ориентационное (диполь-дипольное) взаимодействие	142
II.2.3. Индукционное взаимодействие	143
II.2.4. Дисперсионное взаимодействие	144
II.2.5. Ион-дипольное взаимодействие	145
II.2.6. Водородная связь	146
II.3. Металлическая связь	150
II.3.1. Общие сведения	150
II.3.2. Структуры типичных металлов	151
II.3.2.1. Гранецентрированная кубическая структура (ГЦК, структурный тип меди)	152
II.3.2.2. Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ, структурный тип магния)	154
II.3.2.3. Объемноцентрированная кубическая структура (ОЦК, структурный тип вольфрама)	154
II.3.3. Теория электронного газа	155
II.3.4. Зонная теория	161
II.3.4.1. Основные концепции	161
II.3.4.2. Металлы с позиций зонной теории	163
II.3.4.3. Полупроводники и диэлектрики с позиций зонной теории	165
II.3.5. Прочность металлической связи и ее изменение по периодам и подгруппам Периодической системы	171
II.4. Ионная связь	175
II.4.1. Механизм образования ионной связи. Ионный кристалл	175
II.4.2. Энергия ионной кристаллической решетки	177
II.4.3. Описание строения ионных кристаллов на основе плотнейших шаровых упаковок	183
II.4.4. Важнейшие структурные типы	185
II.4.4.1. Бинарные соединения с общей формулой AB	186
II.4.4.2. Бинарные соединения с общей формулой AB_2	189
II.4.4.3. Бинарные соединения с общей формулой A_2B_3 (корунд) ..	192
II.4.4.4. Некоторые другие структурные типы ряда бинарных и тройных соединений	192
II.4.5. Критерии прочности веществ с преимущественно ионным характером связи	194
II.4.6. Поляризационные представления	196

П.4.6.1. Использование поляризационных представлений для прогноза химических свойств соединений.....	197
П.4.7. Некоторые общие принципы строения веществ с преимущественно ионным характером связи	203
П.4.7.1. Ограничения координации размерами атомов (ионов).....	203
П.4.7.2. Ограничения по валентным углам. Систематика координационных групп.....	206
П.4.7.3. Условия совместимости координационных групп	207
П.4.7.4. Стереохимическая активность неподеленных электронных пар катионов и анионов и ее влияние на их координацию и связность	208
П.4.7.5. Условие координационного баланса	210
П.4.7.6. Условие локального баланса валентности	210
П.4.7.7. Применение правила локального баланса валентности для объяснения некоторых свойств соединений	211
П.4.8. Теория кристаллического поля (ТКП).....	214
П.4.8.1. Основные идеи ТКП.....	214
П.4.8.2. Обоснование особенностей строения и свойств соединений d-элементов с точки зрения ТКП	218
П.4.8.3. Обоснование положения лигандов с спектроскопическим рядом с позиций ММО.....	223
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	231
ПРИЛОЖЕНИЯ	232