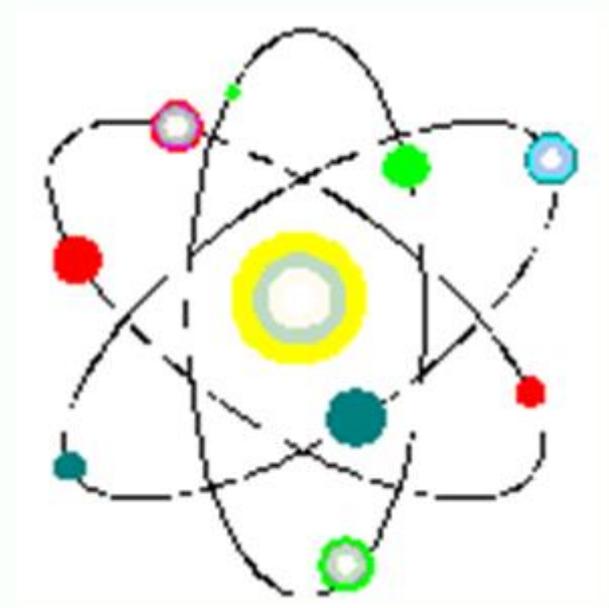
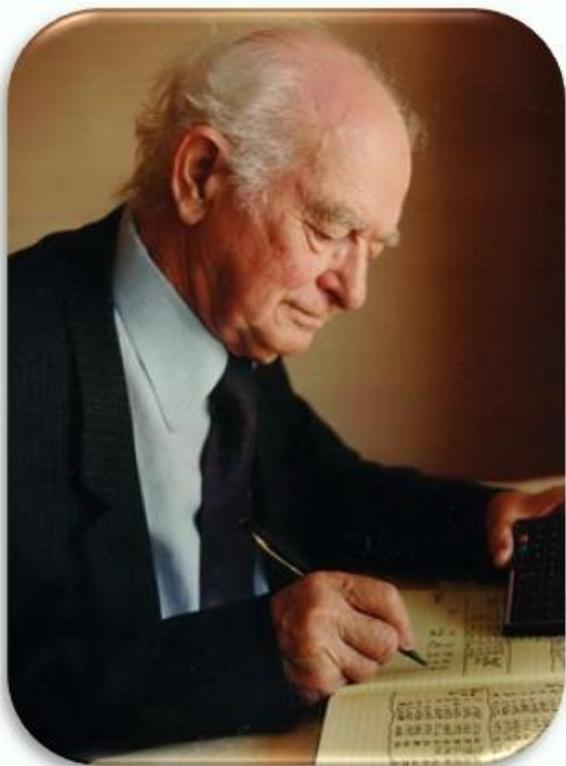


Тема 1

СТРУКТУРА АТОМА



М. В. Ломоносов: «Во тьме должны обращаться физики, а особливо химики, не зная внутреннего нечувственных частиц строения».



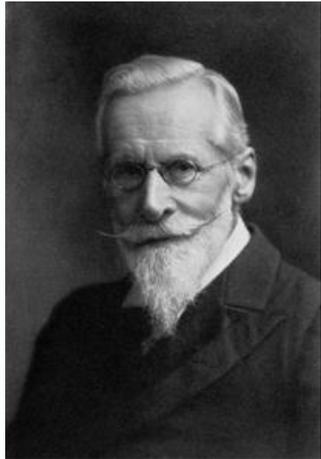
Л. Полинг: «Величайшую помощь всякому изучающему химию прежде всего окажет хорошее знание строения атома»



А. М. Бутлеров: «Атомы не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам средствами и сохраняются лишь в тех химических процессах, которые известны теперь, но могут быть разделены в новых процессах, которые будут открыты впоследствии».

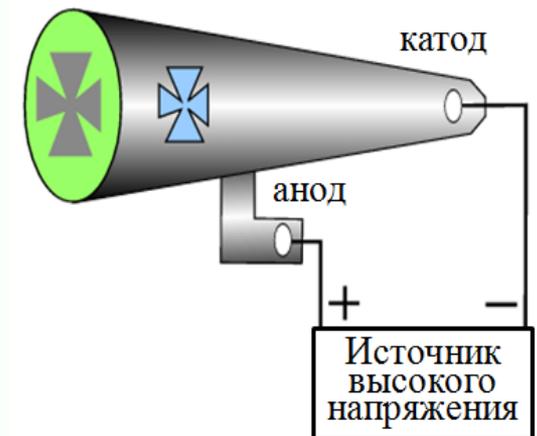
Какая неточность содержится в высказывании А. М. Бутлерова?

...появились экспериментальные данные о существовании субатомных частиц



У. Крукс
1832-1919

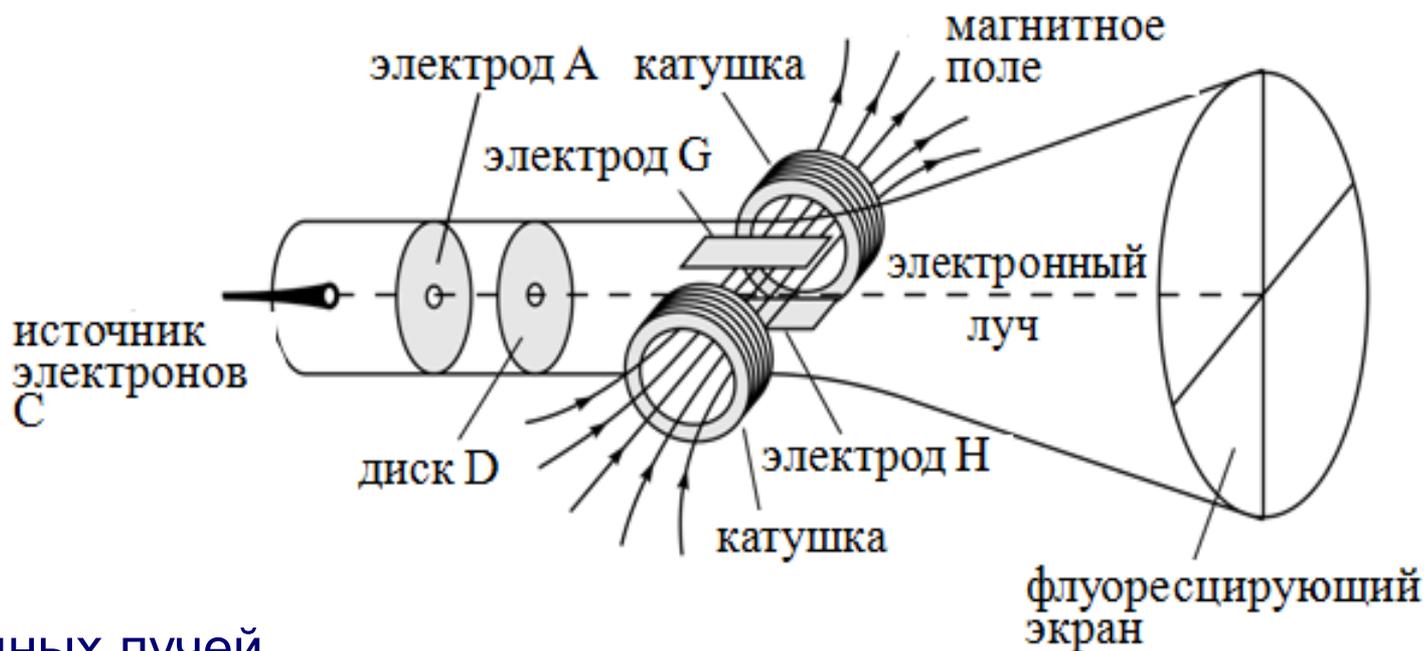
- В газоразрядной трубке возникает электрический ток — катодные лучи.
- У. Крукс показал, что катодные лучи двигаются прямолинейно, но их можно отклонять магнитом, причём они ведут себя так, как будто состоят из отрицательно заряженных частиц.
- Если на пути пучка поставить небольшое препятствие, тень от него появится на флуоресцирующем экране.





Установка Томсона для определения \bar{e}/m .

Дж. Дж. Томсон
1856-1940



■ Частицы катодных лучей

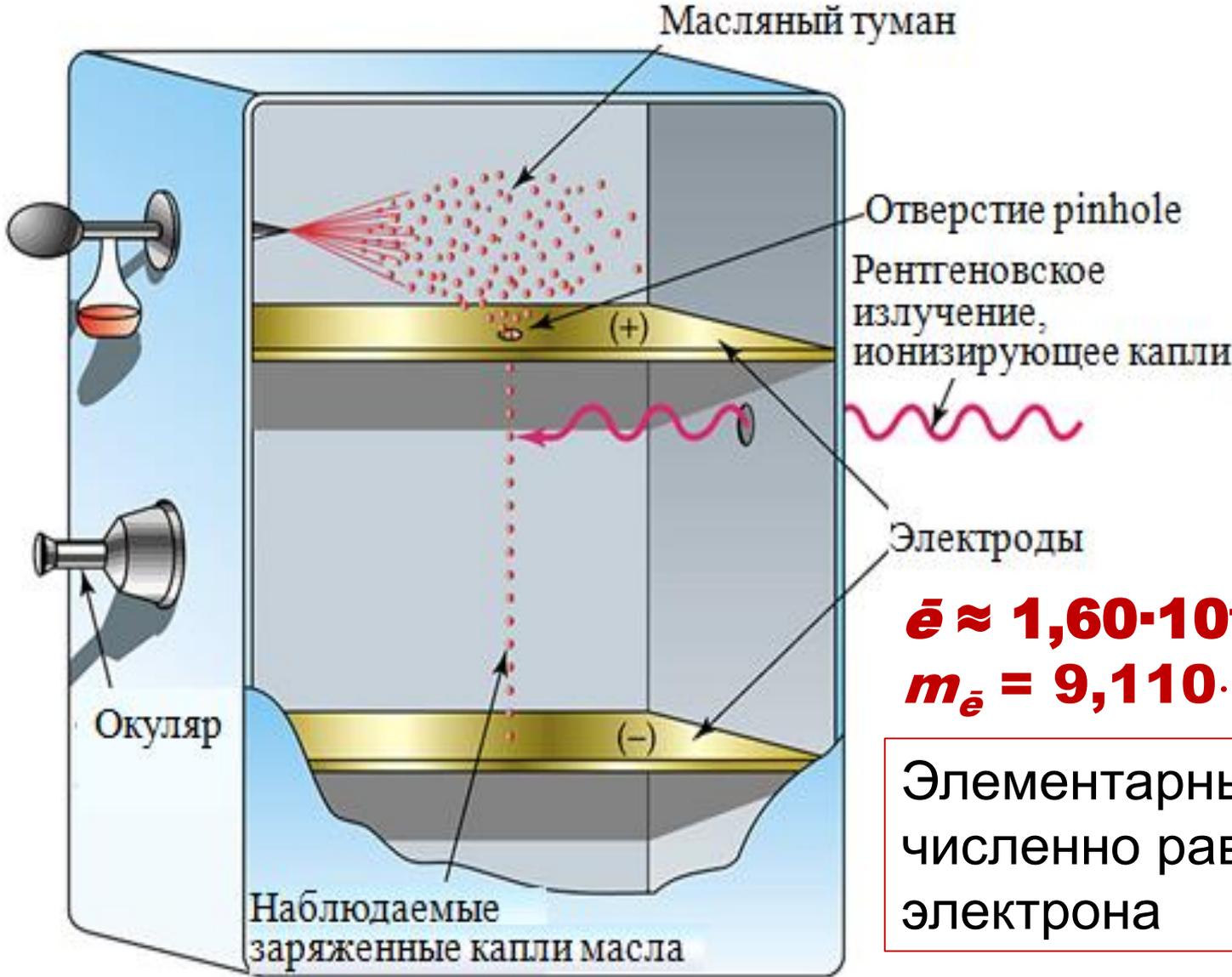
(независимо от используемого газа) имеют одни и те же массу и заряд и являются составной частью всех атомов;

■ Атомы не неделимы, поскольку из них могут быть вырваны частицы катодных лучей

■ Отношение \bar{e}/m на много порядков больше ожидаемого для заряженных атомов или молекул

■ Установка Томсона стала прототипом для масс-спектрометров (впервые обнаружил «разные» атомы неона с массами 20 и 22)

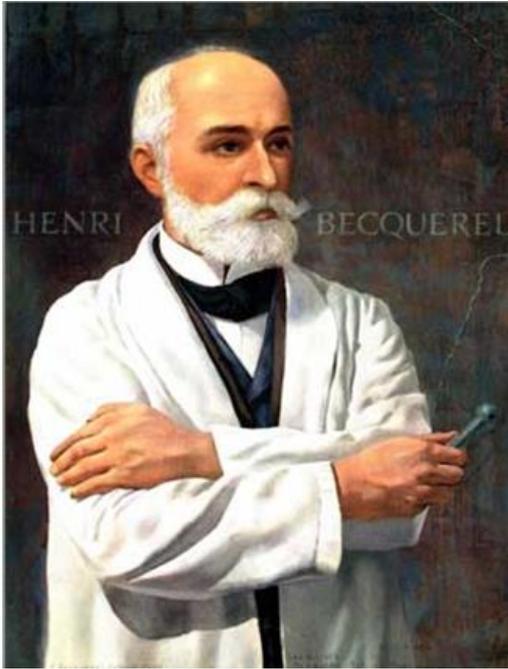
Опыт Р. Э. Милликена (1910)



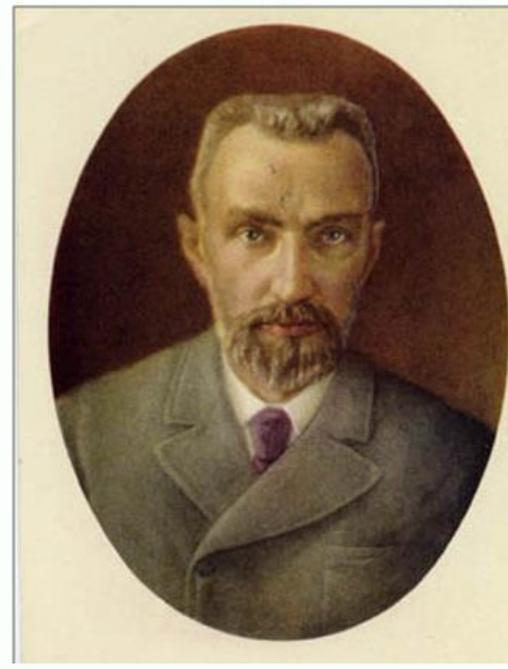
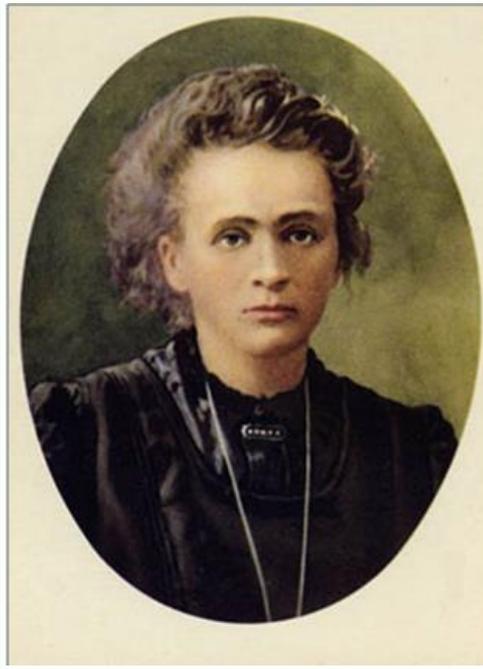
$e \approx 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл
 $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31}$ кг

Элементарный заряд численно равен заряду электрона

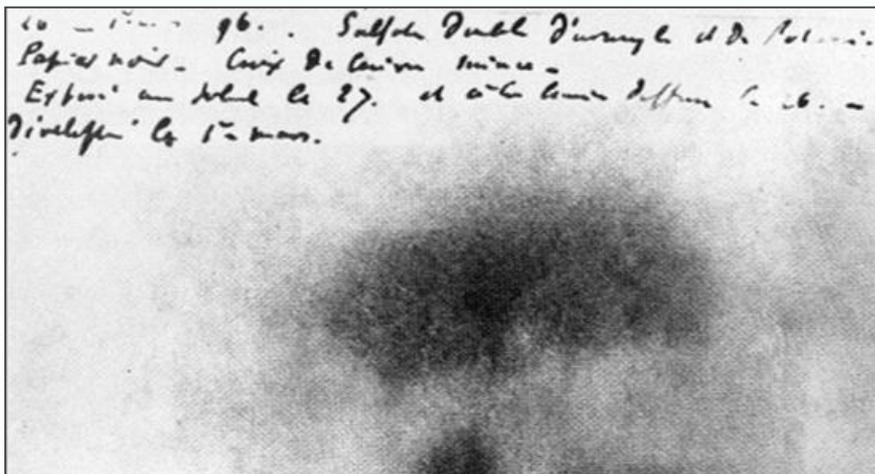
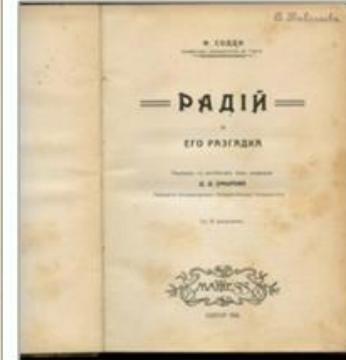
Открытие природной радиоактивности, 1896



А.А. Беккерель



Мария и Пьер Кюри



◀ Авторадиография $K_2UO_2(SO_4)_2$

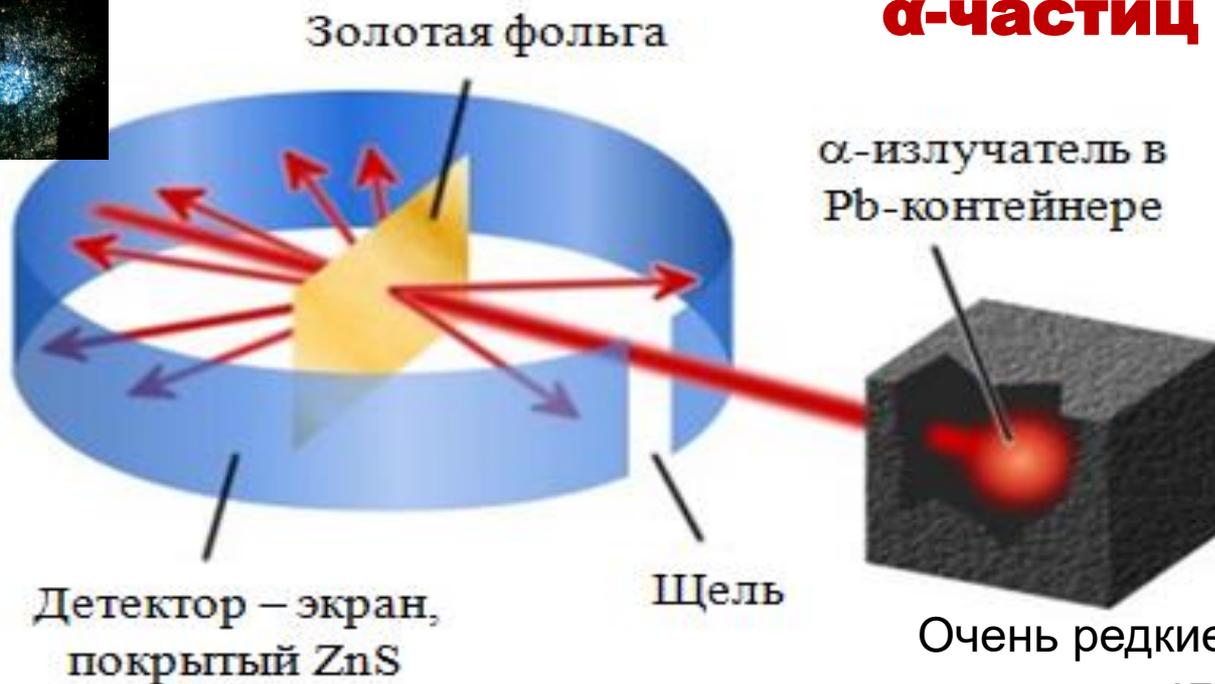
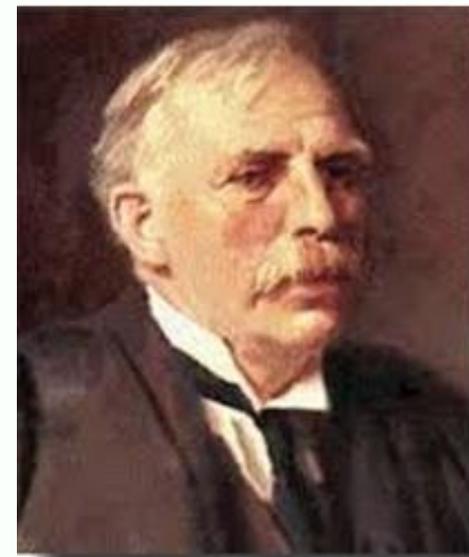
24.02.1896

1898 Открытие Po, Ra, Th

1903 Нобелевская премия (всем)

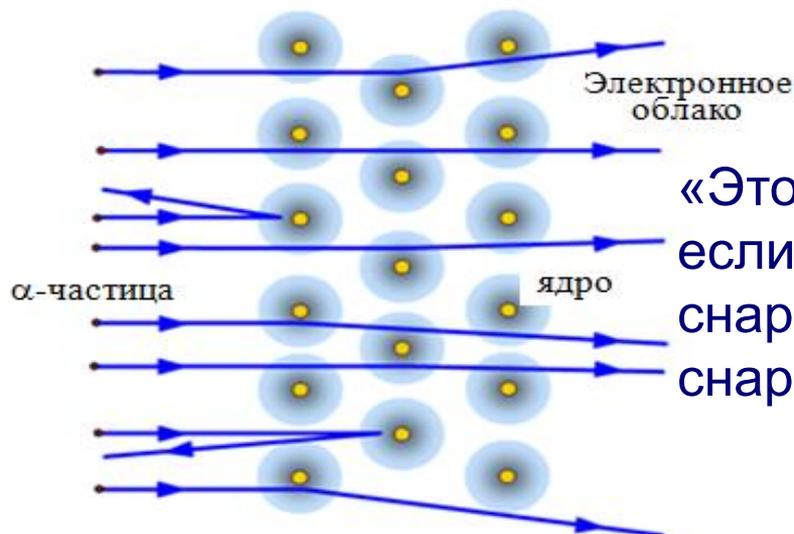
1911 Нобелевская премия (М.Кюри)

Опыт Э. Резерфорда по рассеянию α -частиц



Очень редкие α -частицы испытывали отклонение на углы, $> 90^\circ$.

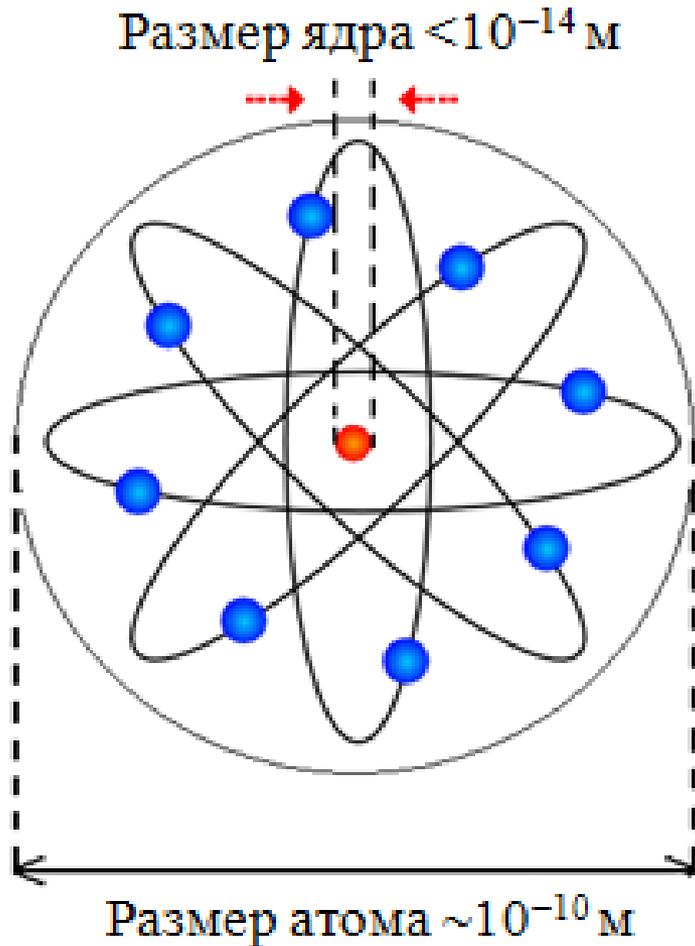
Почему в опыте Э. Резерфорда экран был покрыт ZnS?



«Это было почти столь же невероятно, как если бы Вы стреляли 15-дюймовым снарядом в кусок папиросной бумаги, а снаряд возвратился бы к Вам и нанес удар».

Э. Резерфорд

1911 – атом Резерфорда



- В центре атома находится **плотное положительно заряженное ядро**, диаметр которого **не превышает 10^{-14} – 10^{-15} м.**
- Это ядро занимает только $1/10^{12}$ часть полного объема атома, но содержит **весь положительный заряд и не менее 99,95 %** его массы.
- Вещество, составляющее ядро атома имеет колоссальную плотность **$\rho \sim 10^{15}$ г/см³.**
- Объем атома обеспечивает **электронное облако**, размер которого на 4-5 порядков больше размера ядра, и которое не имеет четкой границы

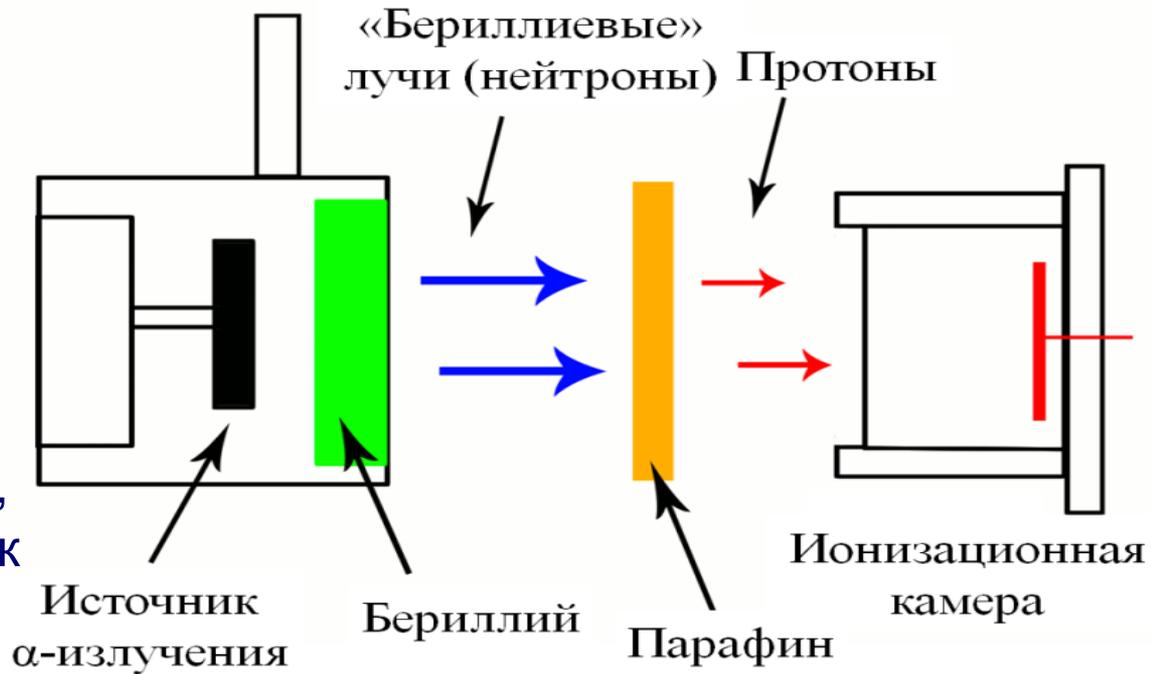
Крупинка ядерного вещества объемом макового зернышка имела бы массу 500 000 т

ОТКРЫТИЕ НЕЙТРОНА



Дж. Чедвик
1891-1974

Джеймс Чедвик предположил, что бериллий испускает поток нейтральных частиц, а не γ -лучи



■ При движении в веществе нейтрон не испытывает влияния электрических полей атомов, а взаимодействует с ядрами лишь при прямых столкновениях. Поэтому потоки нейтронов принадлежат к сильно проникающему излучению.

■ Пути нейтронов между двумя последовательными столкновениями с ядрами в конденсированных средах составляют \sim см.

лат. neuter – ни тот, ни другой

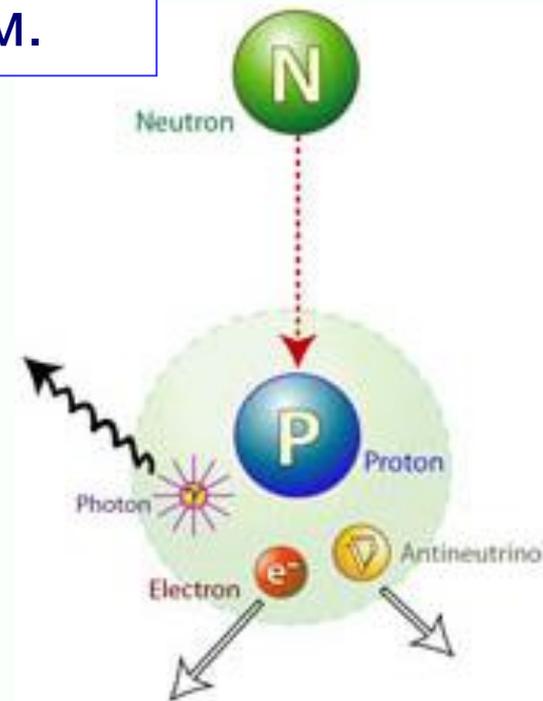
Нейтрон - элементарная частица с нулевым электрическим зарядом и единичной массой

$$m_{\text{нейтрона}} = 1,67493 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,008665 \text{ а.е.м.}$$

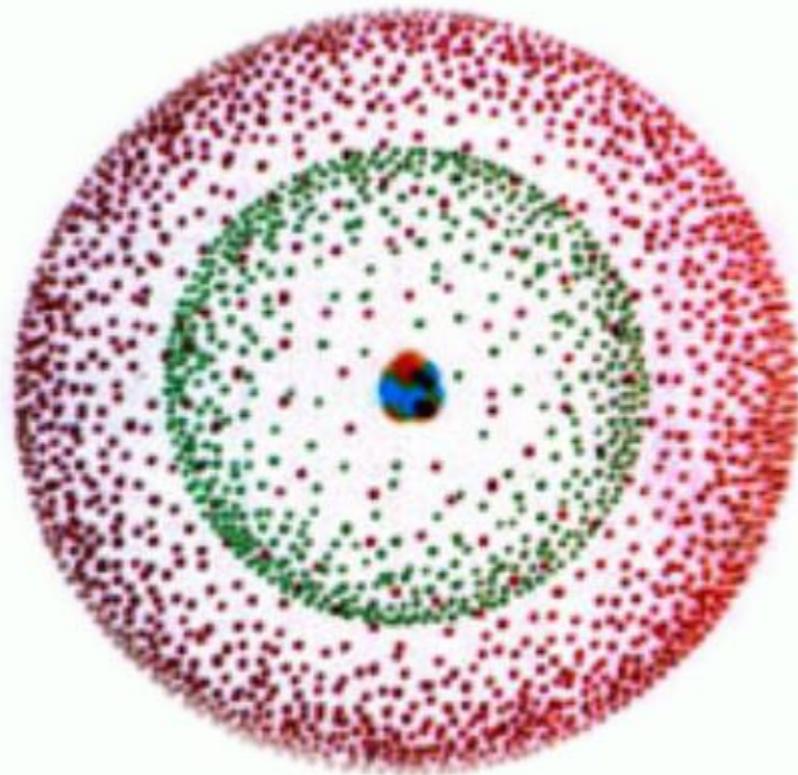
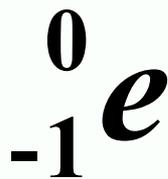
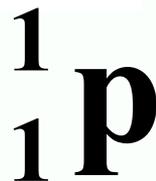
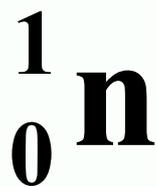
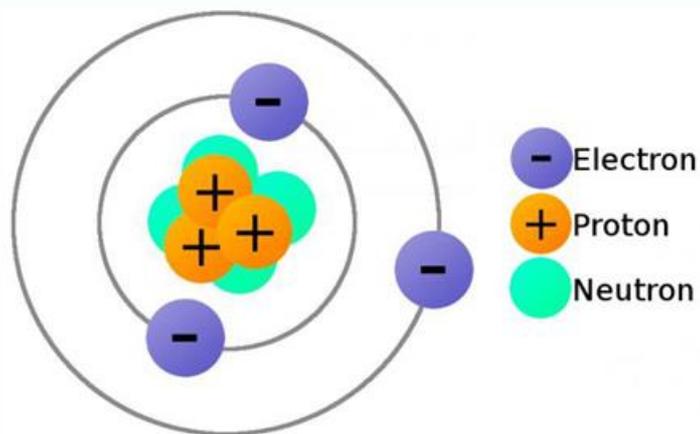
$$T_{1/2} = 10,4 \text{ мин}$$

$$m_{\text{протона}} = 1,67262 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,007275 \text{ а.е.м.}$$

Почему масса нейтрона больше, чем масса протона?



Частица	Заряд, Кл	Относ. заряд	Масса, кг	Масса, а.е.м.	Расположение в атоме
Протон	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,007275	В ядре
Нейтрон	0	0	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,008665	В ядре
Электрон	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	0,000549	Вокруг ядра



Для решения олимпиадных задач,
полезно запомнить, что

$$m_e \approx 1/1823 \text{ а. е. м.}$$

В 1913 г. Г. Мозли предположил, что **порядковый номер элемента отражает величину электрического заряда ядра**, и этот заряд возрастает на единицу при переходе одного элемента к другому.

Он назвал порядковый номер элемента **атомным номером** и обозначил его символом **Z**.

A Э
Z

- Разновидность атомов химического элемента с определенным протонно-нейтронным составом ядра называют **нуклидом**
- Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра Z называется **химическим элементом**.
- Атомы с одинаковым числом протонов Z , но различным числом нейтронов N и, следовательно, массовым числом **$A=N+Z$** называются **изотопами**.
- Нуклиды с одинаковым числом нейтронов N называются **изотонами**.
- Все нуклиды с одинаковым массовым числом A называются **изобарами**.

O-16

$^{16}_8\text{O}$

^{16}O

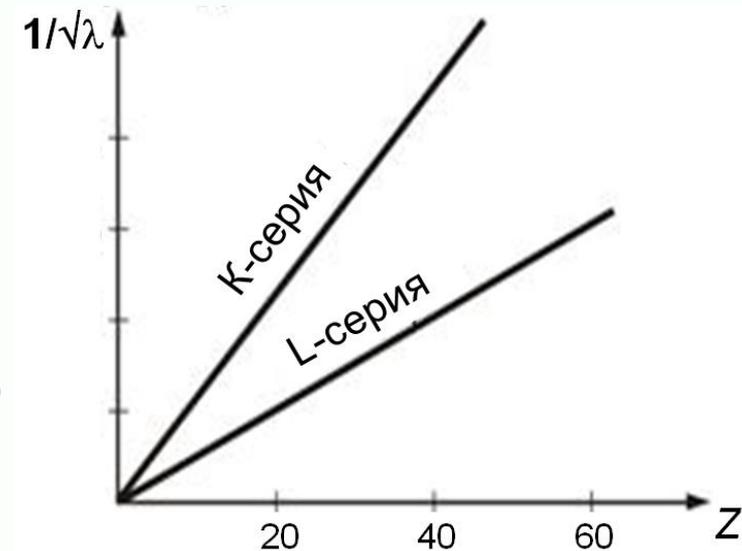
■ Для того, чтобы расположить элементы по порядку в Периодической системе, необходимо было найти **характеристики**, которые изменяются **монотонно**, а не периодически.

■ Одной из таких характеристик стала **атомная масса элемента**, хотя иногда случались сбои (**Te и I, Ar и K, Co и Ni** и др.), и некоторые элементы Д. И. Менделеев был вынужден поставить на «неподобающие» им места.

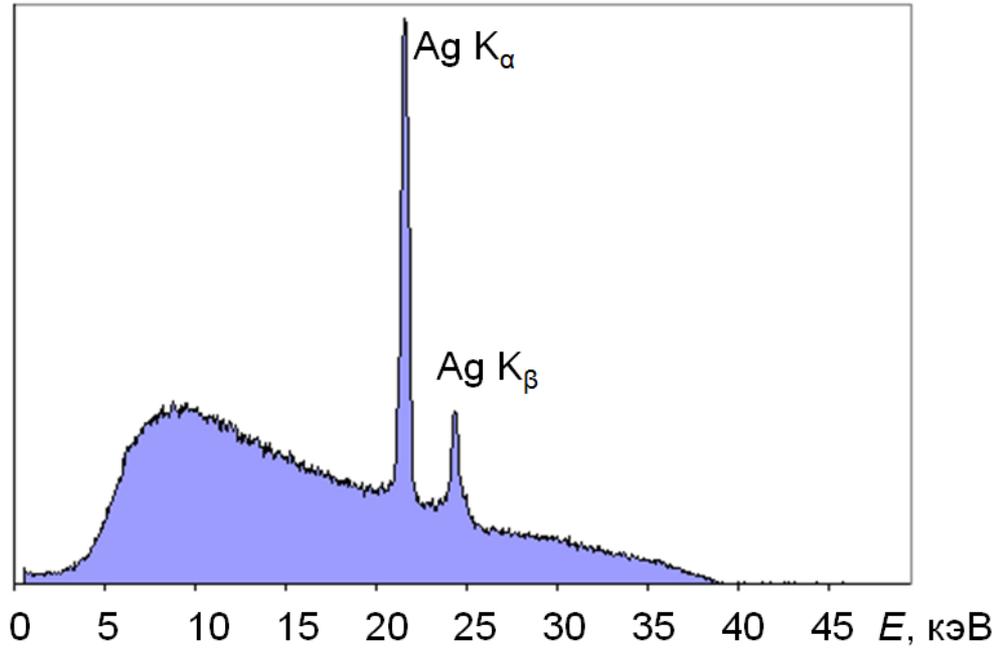
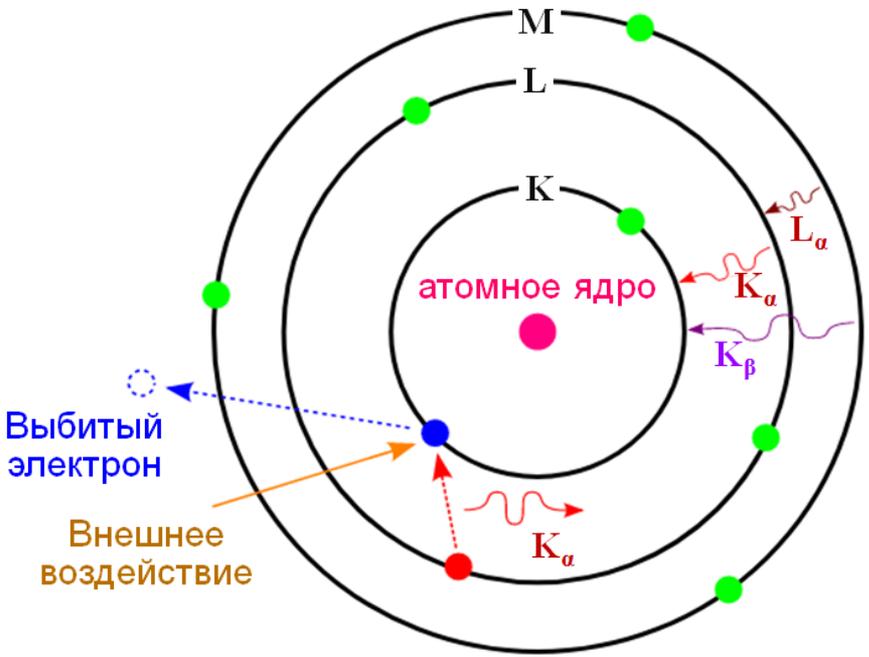
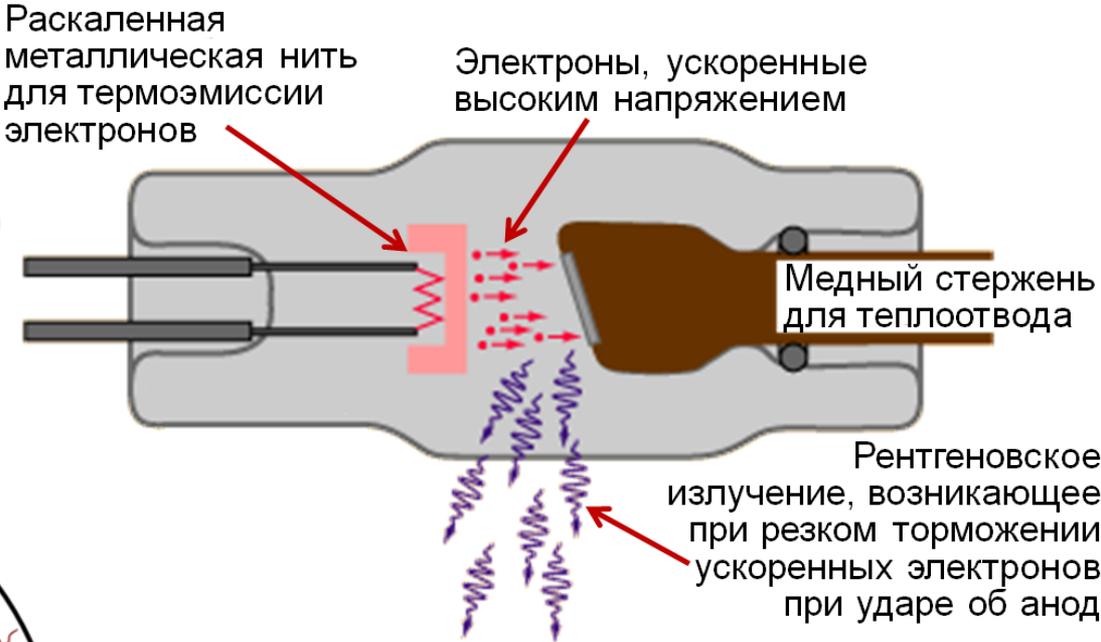
■ В 1913 г. Генри Мозли изучал длины волн характеристических рентгеновских лучей, испускаемых различными металлами в катодной трубке.

■ Он построил график зависимости **$(1/\sqrt{\lambda})$** рентгеновских лучей от **порядкового номера элемента** в Периодической системе.

■ График оказался линейным и показал, что порядковый номер отражает какую-то важную характеристику элемента.

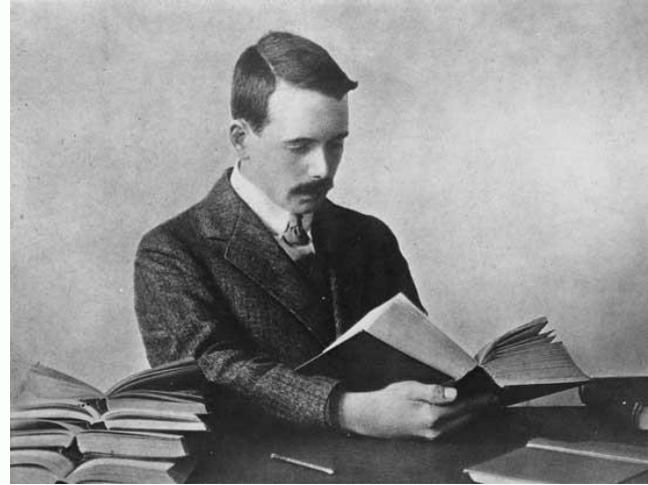


ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА

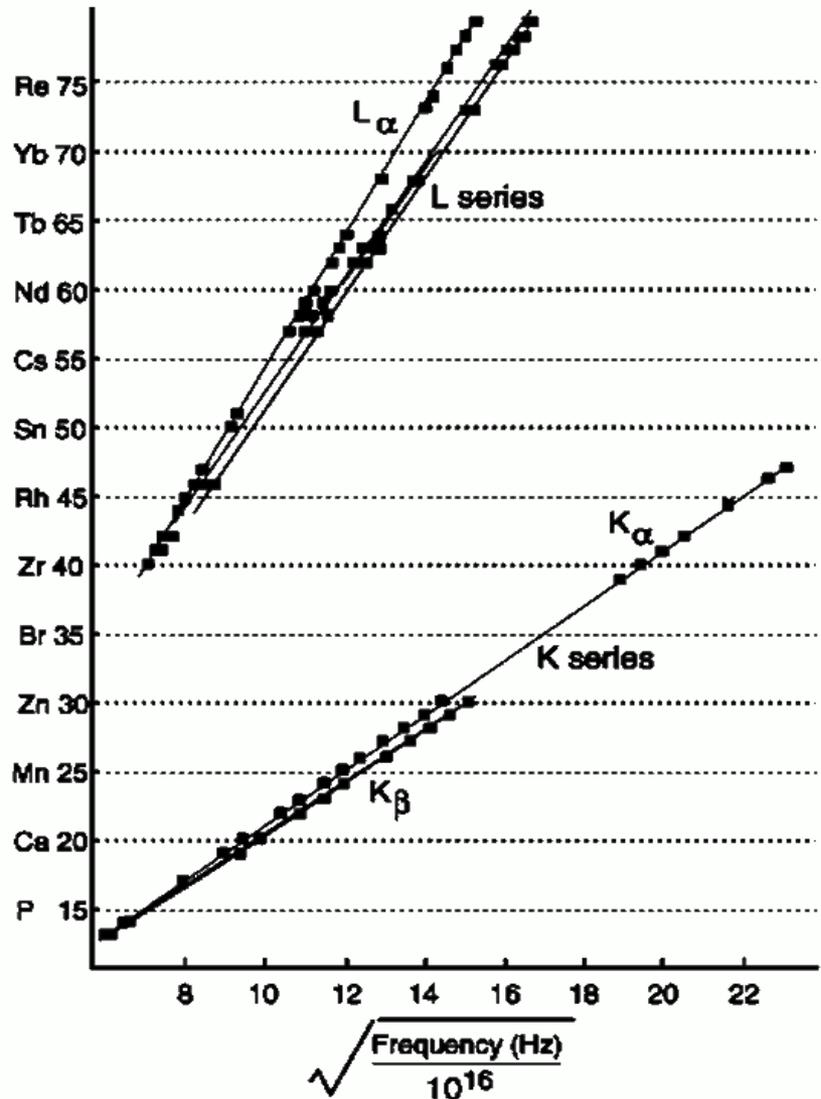


Г. Мозли предположил, что этой характеристикой является заряд ядра (**Z**)

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

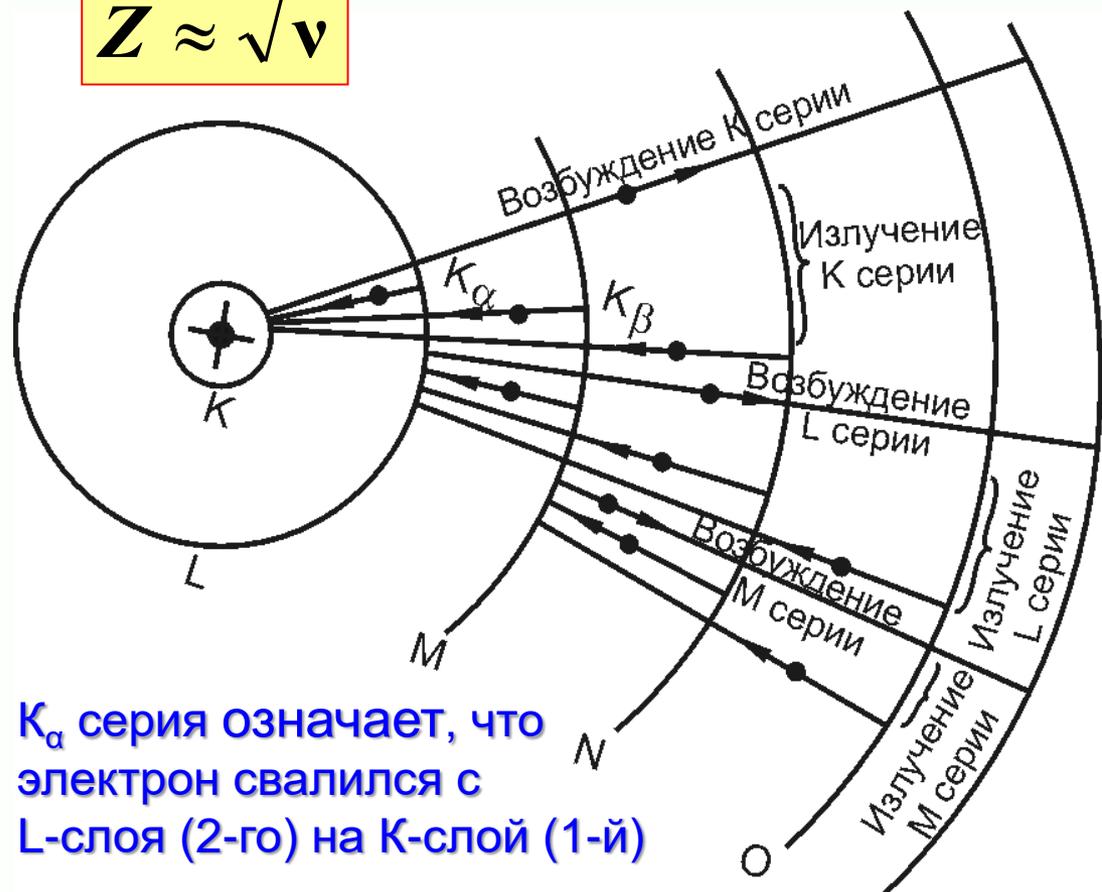


Moseley Plot of Characteristic X-Rays



или

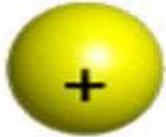
$$Z \approx \sqrt{\nu}$$



K_α серия означает, что электрон свалился с L-слоя (2-го) на K-слой (1-й)

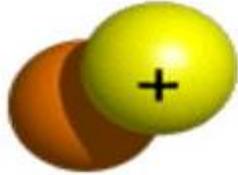
ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА

Протий



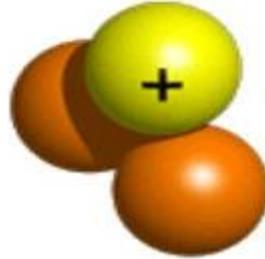
1 протон

Дейтерий



1 протон
1 нейтрон

Тритий



1 протон
2 нейтрона

- Изотопы остальных элементов не имеют собственных названий.
- Большинство элементов представляют собой **природную смесь изотопов**. Максимальное количество стабильных изотопов имеет олово – у него их десять. В таблице Менделеева приведена **молярная масса природной смеси изотопов**
- 23 элемента представлены в природе только одним стабильным изотопом (фтор, натрий, алюминий, фосфор, кобальт, мышьяк, йод, цезий, золото, висмут и др.). Такие элементы называются **моноизотопными**.
- Элементы под номерами ${}_{43}\text{Tc}$ и ${}_{61}\text{Pm}$, и самые тяжёлые, начиная с ${}_{84}\text{Po}$, не имеют стабильных изотопов.
- **Радиоактивные изотопы есть у всех элементов.**

ЗАДАЧА (I). 11 класс

Многие элементы в природе находятся в виде смеси изотопов. Так, водород имеет два стабильных природных изотопа: протий (^1H) и дейтерий (^2H или D).

Природный углерод также состоит из двух стабильных изотопов с относительными атомными массами 12 и 13. В связи с этим даже чистые вещества, полученные из природного сырья, содержат различные виды молекул – **ИЗОТОПОЛОГИ** (молекулы одинакового химического состава и строения, но состоящие из разных изотопов).

1. Сколько разных изотопологов, состоящих только из природных изотопов, содержится в: а) метане, б) этилене.

ЗАДАЧА (I). 11 класс

РЕШЕНИЕ.

а) Относительно легко разобраться с метаном. Существуют по 5 изотопологов для $^{12}\text{CH}_{4-n}\text{D}_n$ и $^{13}\text{CH}_{4-n}\text{D}_n$, где n принимает значения от 0 до 4. Получается **всего 10 изотопологов**

б) Сложнее и более громоздким является решение для этилена $\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{D}_n$, где существуют симметричные и несимметричные изомеры, а также *цис*- и *транс*-конфигурации.

Для $^{12}\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{D}_n$ можно предложить 5 брутто-формул, аналогично для $^{12,13}\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{D}_n$ и $^{13}\text{C}_2\text{H}_{4-n}\text{D}_n$ (при изменении n от 0 до 4) **Всего 15**. Но это не решение

Для C_2H_4 , и C_2D_4 возможны по 3 изотополога по углероду – всего 6

Для $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ и C_2HD_3 – по 4 изотополога по углероду (всего 8).

Для $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ – по 5 изотопологов по углероду, включая симметричные несимметричные а также *цис*- и *транс*-конфигурации.(всего 10)

Итого 24 изотополога

ЗАДАЧА (I). 11 класс

2. Сколько разных значений может принимать относительная молекулярная масса изотопологов бутана, если относительную атомную массу каждого из изотопов считать целой?

РЕШЕНИЕ

Самым легким изотопологом, очевидно, будет $^{12}\text{C}_4\text{H}_{10}$ с молекулярной массой **58**, а самым тяжелым $^{13}\text{C}_4\text{D}_{10}$ с молекулярной массой **72**.

Всего $72 - 57 =$ **15 значений**

ЗАДАЧА (I). 11 класс

Между молекулами возможны процессы изотопного обмена. Простейший пример – реакция между водородом (H_2) и дейтерием (D_2) с образованием дейтероводорода (HD). Эта реакция обратима, и в реакционной смеси при определённых условиях устанавливается равновесие. В смеси, в которой начальные давления H_2 , D_2 и HD равны 1 атм, реакция идёт в сторону образования HD при комнатной температуре, но при очень низких температурах, всего на несколько десятков градусов превышающих температуру конденсации водорода, она идёт в сторону образования H_2 и D_2 .

3. Определите знаки изменения энтальпии и энтропии в реакции



Объясните. Указание: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$, реакция идёт в направлении, для которого $\Delta_r G < 0$. Считайте, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ не зависят от температуры.

ЗАДАЧА (I). 11 класс

Между молекулами возможны процессы изотопного обмена. Простейший пример – реакция между водородом (H_2) и дейтерием (D_2) с образованием дейтероводорода (HD). Эта реакция обратима, и в реакционной смеси при определённых условиях устанавливается равновесие. В смеси, в которой начальные давления H_2 , D_2 и HD равны 1 атм, реакция идёт в сторону образования HD при комнатной температуре, но при очень низких температурах, всего на несколько десятков градусов превышающих температуру конденсации водорода, она идёт в сторону образования H_2 и D_2 .

3. Определите знаки изменения энтальпии и энтропии в реакции



Объясните. Указание: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$, реакция идёт в направлении, для которого $\Delta_r G < 0$. Считайте, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ не зависят от температуры.

РЕШЕНИЕ. Прямая реакция эндотермична, так как понижение температуры смещает равновесие в сторону обратной реакции (которая, очевидно, экзотермична), т.е. $\Delta_r H > 0$. Изменение энтропии прямой реакции $\Delta_r S > 0$ (что интуитивно понятно, беспорядок растёт, когда атомы перемешиваются).

При обычных температурах энтропийный фактор перевешивает и $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0$.

Однако, при пониженных температурах $T \cdot \Delta_r S \rightarrow 0$, и основной вклад в $\Delta_r G$ изменение вносит фактор энтальпии.

ЗАДАЧА (I). 11 класс

4. За смещением равновесия в обратимых газовых реакциях часто следят по изменению плотности газовой смеси в сосуде с постоянным давлением. Этот метод, однако, неприменим к данной реакции. Почему?

ЗАДАЧА (I). 11 класс

4. За смещением равновесия в обратимых газовых реакциях часто следят по изменению плотности газовой смеси в сосуде с постоянным давлением. Этот метод, однако, неприменим к данной реакции. Почему?

РЕШЕНИЕ. Реакция $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ идет без изменения количества вещества в системе поэтому давление не изменяется

ЗАДАЧА (I). 11 класс

При температуре 670 К константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ равна **3,78**. В сосуд объёмом **2,00 л** ввели смесь водорода и дейтерия в таком соотношении, что начальные давление и плотность при указанной температуре составили **2,785 бар** и **0,161 г/л**.

5. Рассчитайте количества (моль) введённых в сосуд водорода и дейтерия.

ЗАДАЧА (I). 11 класс

При температуре 670 К константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ равна **3,78**. В сосуд объёмом **2,00 л** ввели смесь водорода и дейтерия в таком соотношении, что начальные давление и плотность при указанной температуре составили **2,785 бар** и **0,161 г/л**.

5. Рассчитайте количества (моль) введённых в сосуд водорода и дейтерия.

РЕШЕНИЕ. По уравнению Клапейрона-Менделеева рассчитаем количество вещества в реакционной смеси

$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{278500 \cdot 0,02}{8,314 \cdot 670} = 0,100 \text{ (моль)}$$

Определим массу смеси:

$$m_{\text{см}} = 0,161 \cdot 2 = 0,322 \text{ (г)},$$

молярную массу:

$$M_{\text{см}} = 0,322 / 0,1 = 3,22 \text{ (г/моль)}.$$

и ее состав:

$$3,22 = \chi \cdot 4 + (1-\chi) \cdot 2, \text{ откуда } \chi(\text{D}_2) = 0,61$$

(χ – мольная доля)

$$\nu(\text{D}_2) = 0,1 \cdot 0,61 = \mathbf{0,061 \text{ моль}} \quad \nu(\text{H}_2) = 0,1 - 0,061 = \mathbf{0,039 \text{ моль}}$$

ЗАДАЧА (I). 11 класс

При температуре **670 К** константа равновесия реакции **$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$** равна **3,78**. В сосуд объёмом **2,00 л** ввели смесь водорода и дейтерия в таком соотношении, что начальные давление и плотность при указанной температуре составили **2,785 бар** и **0,161 г/л**.

6. Рассчитайте **равновесный состав** (моль) смеси трёх видов молекул.

РЕШЕНИЕ. Начальные концентрации газов в сосуде:

$$c(\text{D}_2) = 30,5 \text{ (ммоль/л)} \quad c(\text{H}_2) = 19,5 \text{ (ммоль/л)}$$

	H₂	+	D₂	⇌	2HD	
Было	19,5		30,5		0	(ммоль/л)
Вступило	x		x		$2x$	
Осталось	$19,5 - x$		$30,5 - x$		$2x$	

$$3,78 = \frac{(2x)^2}{(0,0195 - x) \cdot (0,0305 - x)}$$

$$x = \mathbf{11,7}$$

$$v(\text{D}_2) = 2 \cdot (30,5 - 11,7) = \mathbf{37,6 \text{ (ммоль)}}$$

$$v(\text{H}_2) = 2 \cdot (19,5 - 11,7) = \mathbf{15,6 \text{ (ммоль)}}$$

$$v(\text{HD}) = 2 \cdot 2 \cdot 11,7 = \mathbf{46,8 \text{ (ммоль)}}$$

НУКЛИДЫ МОЖНО РАЗДЕЛИТЬ НА ТРИ ГРУППЫ

- **282 стабильных нуклида** соответствуют 81 элементу.
- **Долгоживущими радиоактивными** считают нуклиды со средним временем жизни $> 5 \cdot 10^8$ лет, что обеспечивает их существование в природе в заметных количествах (например, ^{40}K , ^{232}Th , ^{238}U и др.).
- **Радиоактивные** нуклиды, для которых период полураспада менее $5 \cdot 10^8$ лет.
- Известно около 3000 радионуклидов.

*Правило запрета Маттауха-Щукарева: не могут существовать два стабильных изобара, заряды ядер которых отличаются на единицу.
Следствие: не имеет смысла искать в природе стабильные изотопы элемента 43*

Mo	92		94	95	96	97	98		100					
Tc			☹	☹	☹	☹	☹	☹	☹	☹				
Ru					96		98	99	100	101		102		104

Согласно правилу Маттауха-Щукарева, по крайней мере один из пары изобаров должен быть нестабильным. Впишите номера радионуклидов (из числа приведённых в таблице) в соответствующие столбцы

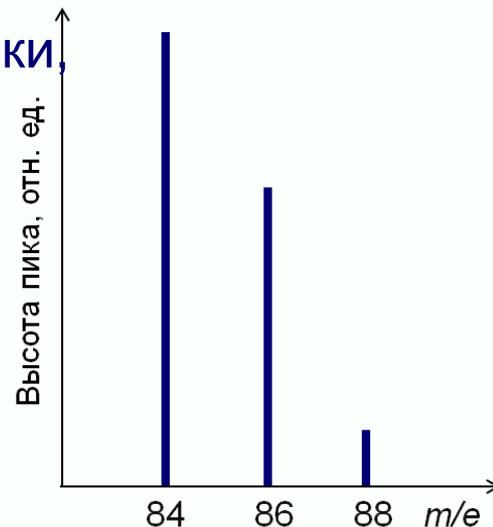
Пары изобаров	
1) ${}^3\text{H}$	2) ${}^3\text{He}$
3) ${}^{13}\text{C}$	4) ${}^{13}\text{N}$
5) ${}^{15}\text{N}$	6) ${}^{15}\text{O}$
7) ${}^{18}\text{O}$	8) ${}^{18}\text{F}$
9) ${}^{24}\text{Na}$	10) ${}^{24}\text{Mg}$
11) ${}^{28}\text{Al}$	12) ${}^{28}\text{Si}$
13) ${}^{35}\text{S}$	14) ${}^{35}\text{Cl}$
15) ${}^{36}\text{S}$	16) ${}^{36}\text{Cl}$
17) ${}^{80}\text{Br}$	18) ${}^{80}\text{Se}$

Согласно правилу Маттауха-Щукарева, по крайней мере один из пары изобаров должен быть нестабильным. Впишите номера радионуклидов (из числа приведённых в таблице) в соответствующие столбцы

Пары изобаров	
1) ${}^3\text{H}$	2) ${}^3\text{He}$
3) ${}^{13}\text{C}$	4) ${}^{13}\text{N}$
5) ${}^{15}\text{N}$	6) ${}^{15}\text{O}$
7) ${}^{18}\text{O}$	8) ${}^{18}\text{F}$
9) ${}^{24}\text{Na}$	10) ${}^{24}\text{Mg}$
11) ${}^{28}\text{Al}$	12) ${}^{28}\text{Si}$
13) ${}^{35}\text{S}$	14) ${}^{35}\text{Cl}$
15) ${}^{36}\text{S}$	16) ${}^{36}\text{Cl}$
17) ${}^{80}\text{Br}$	18) ${}^{80}\text{Se}$

В масс-спектрометре, созданным Ф. Астоном на основе прибора Дж. Томсона для определения отношения m/e , атомы и молекулы превращают в ионы, которые разделяются вследствие различного отклонения в магнитном поле. Ион с самым большим значением m/e – это ион самой изучаемой молекулы, и его масса равна молекулярной массе изучаемого соединения

ЗАДАЧА (II). В масс-спектре дихлорметана видны пики, соответствующие массам 84, 86 и 88. Относительные интенсивности линий 84, 86 и 88 равны 9:6:1. Каким молекулярным ионам соответствуют эти пики? Как Вы объясните относительные интенсивности этих пиков?



РЕШЕНИЕ. Считая, что дейтерий редкий стабильный изотоп (его содержание в природной смеси изотопов немногим более 0,01%), а при данных массах ^{13}C исключается, полагаем, что пики относятся к изотопологам $^{12}\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$, $^{12}\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ и $^{12}\text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2$

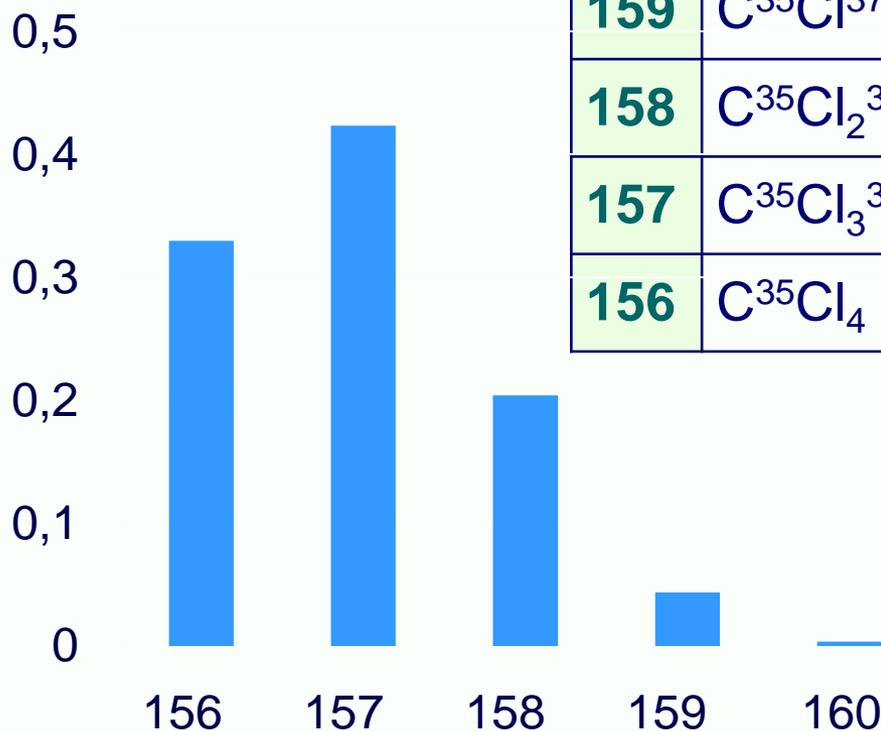
Содержание ^{35}Cl в смеси изотопов около 75 %, а ^{37}Cl – около 25 %.

Поэтому вероятность образования	$^{12}\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_2$	$0,75 \cdot 0,75$
	$^{12}\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	$2 \cdot 0,25 \cdot 0,75$
	$^{12}\text{CH}_2^{37}\text{Cl}_2$	$0,25 \cdot 0,25$

Соотношение получается около 9:6:1

(III). Рассчитайте относительную интенсивность пиков молекулярных ионов (в %) в масс-спектре четыреххлористого углерода, если известно, в природной смеси изотопов содержатся: ^{35}Cl (75,77 %) и ^{37}Cl (24,33 %). Вкладом C-13 (1,01 %) можно пренебречь.

РЕШЕНИЕ.



<i>M</i>	Состав	Относительная интенсивность
160	C^{37}Cl_4	$0,2433^4 = 0,35 \%$
159	$\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$	$0,2433^3 \cdot 0,7577 \cdot 4 = 4,36 \%$
158	$\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$	$0,2433^2 \cdot 0,7577^2 \cdot 6 = 20,39 \%$
157	$\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$	$0,2433 \cdot 0,7577^3 \cdot 4 = 42,33 \%$
156	C^{35}Cl_4	$0,7577^4 = 32,96 \%$

ЗАДАЧА (IV). Углерод на **99 %** состоит из ^{12}C и на **1 %** из ^{13}C . В масс-спектре некоторого углеводорода пик, отвечающий наибольшему массовому числу, появляется при массе **$M + 1$** . Он соответствует молекулярному иону, содержащему 1 атом ^{13}C .

Пик при массе **M** соответствует молекулярному иону, содержащему только атомы ^{12}C . Этот пик в **16,5** раз интенсивнее пика для $M + 1$.

Сколько атомов углерода в молекуле углеводорода? (Вкладом дейтерия 0,015 % пренебречь)

РЕШЕНИЕ. Мы знаем, что атомов углерода в молекуле углеводорода n штук. Вероятность того, что все атомы углерода представлены только ^{12}C , равна **$0,99^n$**

Вероятность того, что $(n - 1)$ атомов ^{12}C равна $0,99^{n-1}$, а атом ^{13}C только один (**но он может занимать n позиций**) равна $0,01 \cdot n$, т.е. вероятность образования молекулы с одним атомом равна ^{13}C **$0,01 \cdot n \cdot 0,99^{n-1}$**

Соотношение вероятностей равно 16,5.

$$\frac{0,99^n}{0,99^{n-1} \cdot 0,01n} = 16,5$$

Отсюда **$n = 6$**