

Общая химия
Лектор – Голушкова Евгения
Борисовна

Лекция 2 – Строение атомов

План лекции

1. Экспериментальная основа теории
2. Корпускулярно-волновое описание электрона
3. Квантовые числа
4. Принципы построения и способы изображения электронных структур
5. Строение атома и периодическая система элементов

АТОМ

- **Устойчивая микросистема элементарных частиц, состоящая из положительно заряженного ядра и электронов, движущихся в околоядерном пространстве**

- **Ядро атома состоит из протонов и нейтронов**
- **Число протонов в ядре равно атомному номеру элемента и числу электронов в атоме**
- **Атом - электронейтрален**

Свойства элементарных частиц

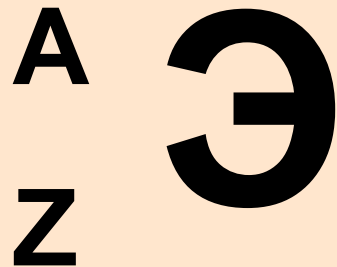
Частица	поло- жение	заряд (у.е.)	масса
Протон (p)	ядро	+1	1,00728
Нейтрон (n)	ядро	0	1,00867
Позитрон (e)	ядро	+1	0,00055
Электрон(e) лочка	обо-	-1	0,00055

$$A = Z + N$$

A – массовое число атома

Z – заряд ядра (число
протонов)

N – число нейтронов



ИЗОТОПЫ ХЛОРА



$$A_r = \frac{35 \cdot 75,43 + 37 \cdot 24,57}{100} = 35,491$$

Самостоятельно:

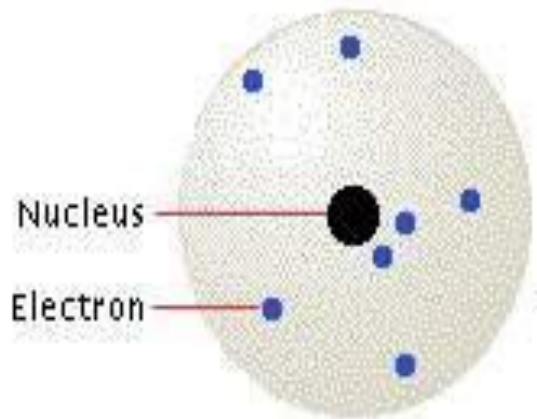
**Радиоактивные превращения
химических элементов**

**Н.С.Ахметов «Общая и неорг.
химия» стр.9 - 16**

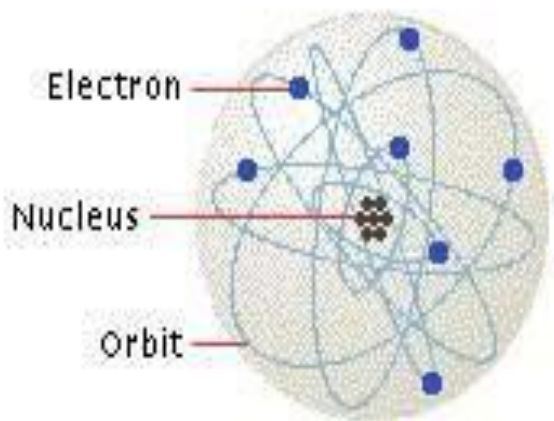
Экспериментальные основы

- **Спектральный анализ, спектры**
(Г. Кирхгоф, 1859; Дж.Бальмер, 1885, И. Ридберг)
- **Периодический закон**
(Д.Менделеев 1869)
- **Фотоэффект** (А. Столетов, 1888)
- **Катодные лучи** (Ж. Перрен, 1895)
- **Рентгеновские лучи** (В.Рентген 1895)
- **Радиоактивность**
(А. Беккерель, 1896)
- **Открытие электрона**
(Дж. Томпсон 1897)

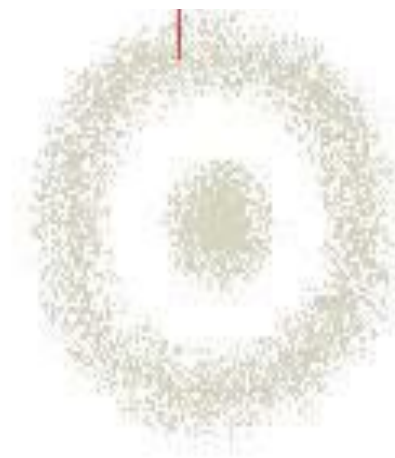
Модели атома



Резерфорд

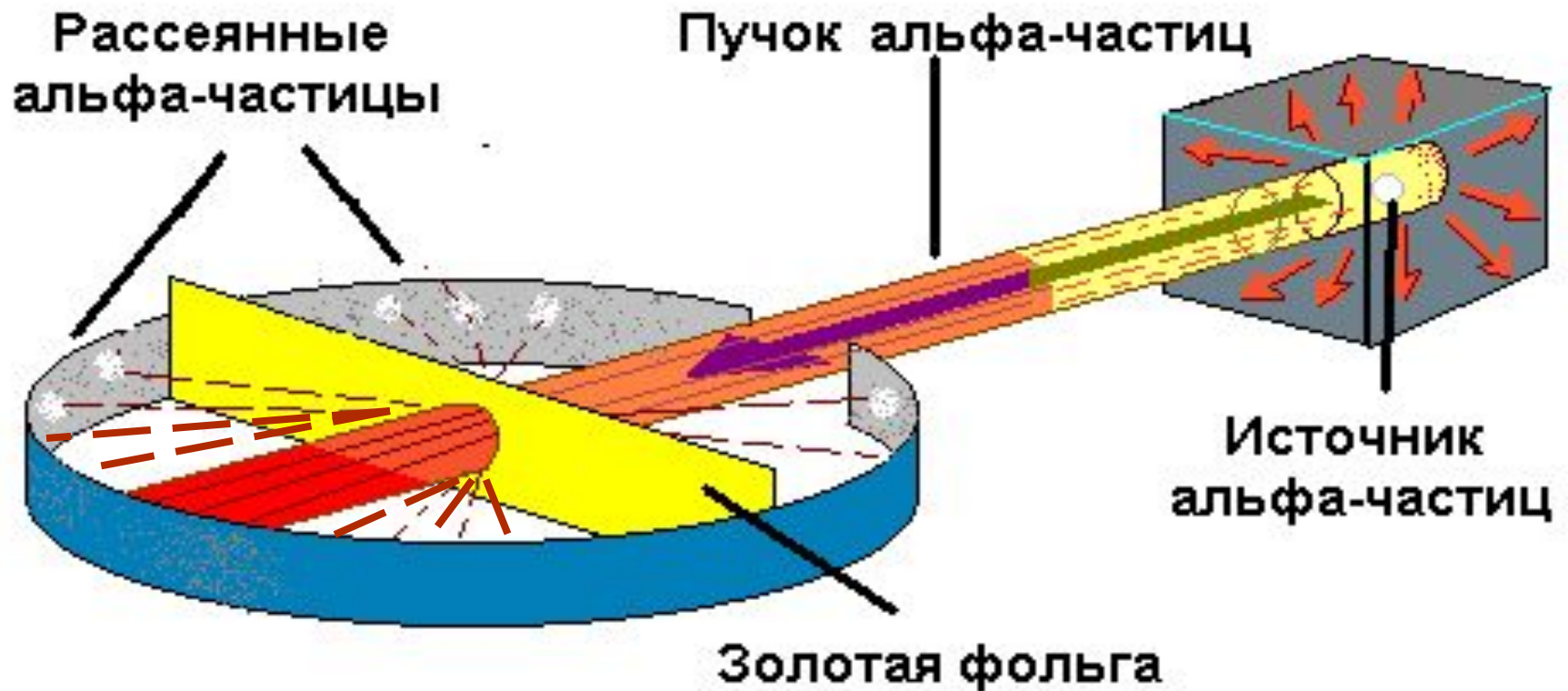


Нильс Бор



Квантовая
МОДЕЛЬ

Исследования Резерфорда



Принцип квантования

(М. Планк, 1900)

- атомы излучают энергию порциями, кратными некоторой минимальной величине - *кванту*, фотону - h

$$E = h\nu$$

$$\nu\lambda = c$$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ (Дж·с) – пост. Планка

Принцип корпускулярно-волнового дуализма

- При движении электронов проявляются их волновые свойства
- При взаимодействии с веществом – корпускулярные
- волновые и корпускулярные свойства присущи электронам одновременно

(Л.Де-Бройль)

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Принцип неопределенности (В. Гейзенберг, 1925)

- Движение электрона в атоме не может быть описано определённой траекторией
- Положение и скорость движения электрона в атоме можно найти лишь с определённой долей точности

$$\Delta X \cdot \Delta (m v_x) \geq \frac{h}{2\pi}$$

Волновое движение электрона

Для струны:

$$\Psi = A \cdot \text{Sin } n(\pi/a)x$$

n – квантовое число

a – длинна струны

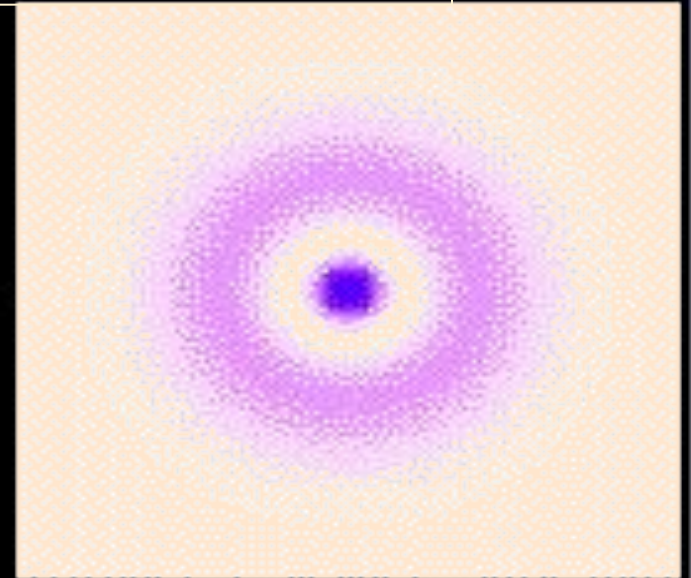
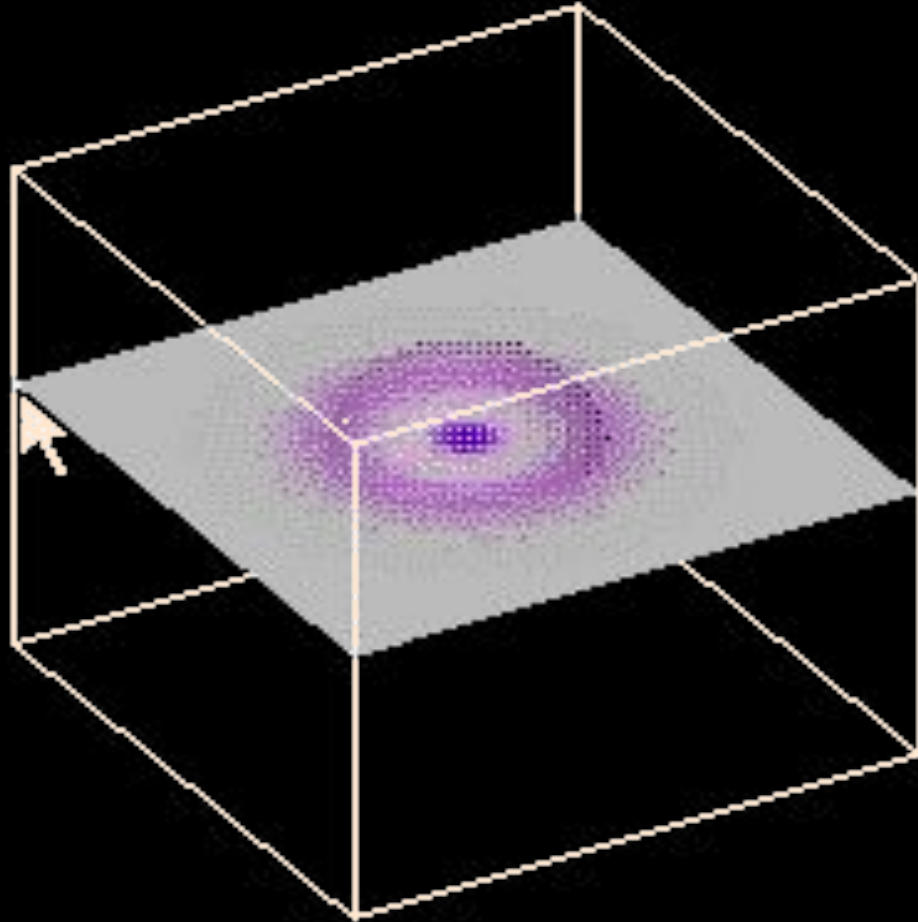
x – координата точки на струне

A – максимальная амплитуда колебаний

Квантовые представления

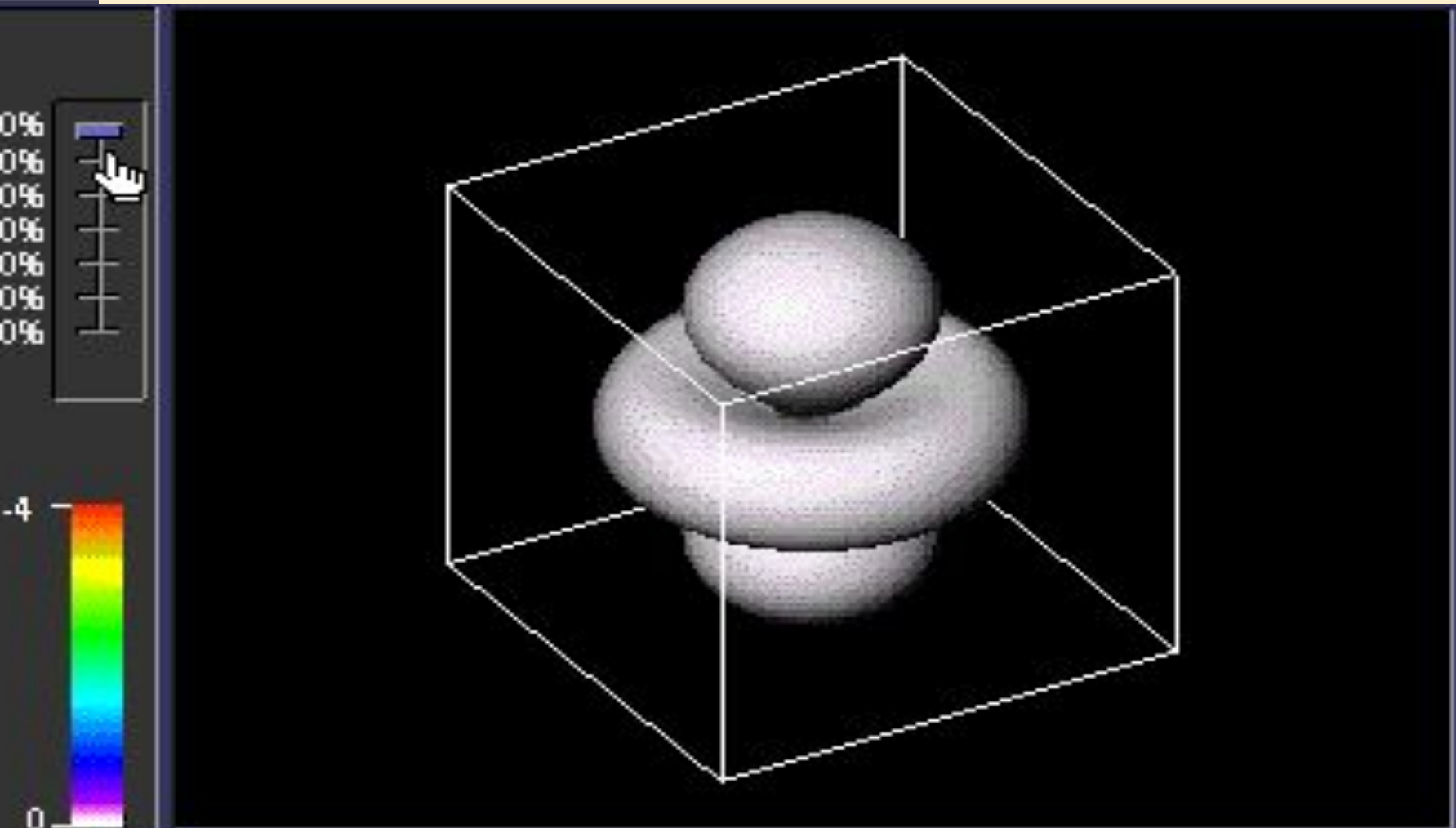
- Положение электрона характеризуется вероятностью пребывания частицы в конкретной области пространства
- Область наиболее вероятного пребывания электрона в атоме называют атомной орбиталью - АО
- Вероятность обнаружения электрона определяется квадратом волновой функцией - Ψ^2

Вероятностная модель



$$\psi^2(2s) = \left[\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2-R) e^{-R/2} \right]^2$$

Орбиталь d_{z^2}



$$\psi^2(3d_{z^2}) = \left[\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} (3z^2 - R^2) e^{-R/3} \right]^2$$

Уравнение Шредингера - уравнение трехмерной волны

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi$$

$$H\psi = E \cdot \psi$$

- В волновой теории движение эл-н представ-ся в виде стоячей волны, для которой характерен набор колебаний с длинами волн: $\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \dots, \lambda/n$; т.е. движение характеризуется квант. числом - n

Квантовые числа

- Уравнение Шредингера - трехмерно. Соответственно - три набора квантовых чисел. Каждой координате свое квантовое число.
- Размер, энергия, форма и ориентация электронного облака изменяются в атоме скачками (квантами)

Главное квантовое число(n)

- $n - 1, 2, 3, \dots, \infty$, определяет энергию электрона в атоме
- **Энергетический уровень** - состояние электронов в атоме с тем или иным значением n
- **Основное состояние** атома - \min энергия электронов
- **Возбужденное состояние** – более высокие значения энергии электронов

Орбитальное квантовое число (l)
характеризует форму электронного облака

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$$

Подуровень: s, p, d, f, g, h

Т.е. энергетический уровень (n)
содержит совокупность энергетических
подуровней, отличающихся по
энергиям (в многоэлектронном

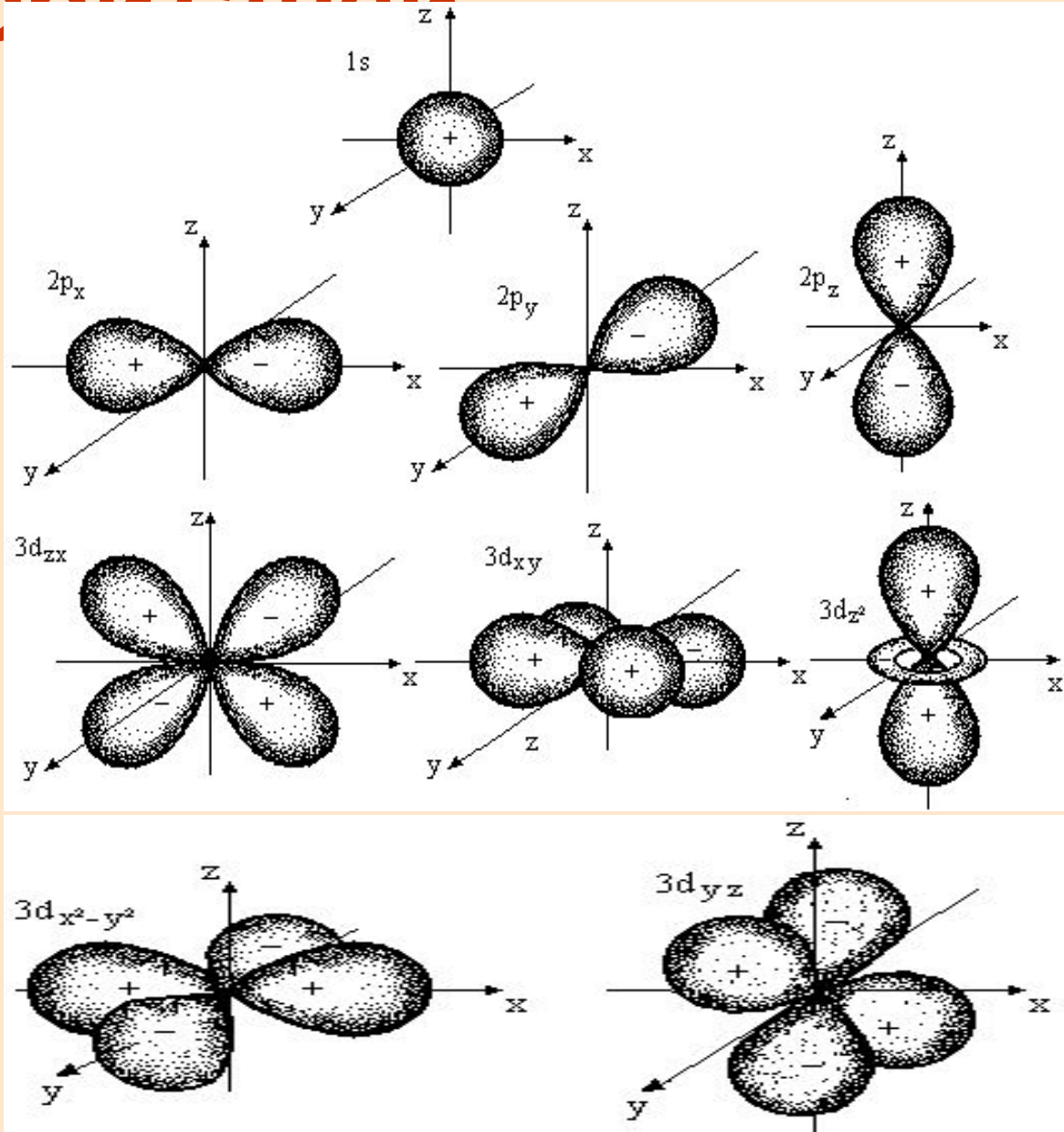
Типы и формы атомных орбиталей

S

P_x, P_y, P_z

d_{xz}, d_{xy}, d_{z^2}

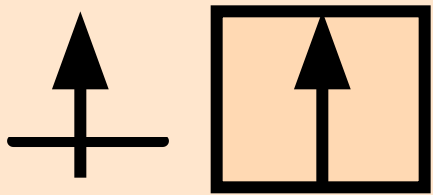
$d_{x^2-y^2}, d_{yz}$



- **Магнитное квантовое число (m_l)** характеризует ориентацию электронных облаков в пространстве
- m_l меняется от $-l$ до $+l$, а всего $\Sigma = 2l + 1$ значений
- Например:
 $l = 0$ (s); $m_l = 0$
 $l = 1$ (p); $m_l = 0, +1, -1$

- **Спиновое квантовое число (m_s)** характеризует собственный магнитный момент электрона, который или совпадает с ориентацией орбитального момента, или направлен в противоположную сторону.
- m_s имеет значения: **$+1/2$** или **$-1/2$**

Атомная орбиталь (АО)

- это состояние электрона в атоме, которое описывается волновой функцией с набором из трех квантовых чисел n, l, m_l
- Условное изображение АО 
- АО обозначают с помощью кв. чисел

Например:

$$1s \quad (n = 1, l = 0, m_l = 0)$$

$$2p \quad (n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, +1)$$

Закономерности формирования электронных структур

- **Принцип наименьшей энергии:** электрон размещается на АО с \min энергией
- **Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором 4-х кв. чисел
- **Правила Гунда:** (1) на одном подуровне сумма спинов электронов максимальна, (2) сумма магнитных кв-х чисел максимальна.

Правила Клечковского

- Ниже по энергии находится та орбиталь для которой сумма $(n + l)$ минимальна
- Если сумма $(n + l)$ для двух подуровней одинакова , то сначала эл-ны заполняют АО с меньшим n

Графическое правило Клечковского

Орбитальное квантовое число l

	0	1	2	3	4	
Главное квантовое число n	1	1s				
	2	2s	2p			
	3	3s	3p	3d		
	4	4s	4p	4d	4f	
	5	5s	5p	5d	5f	5g
	6	6s	6p	6d	6f	6g
	7	7s	7p			

Сумма $(n+l)$

Последовательность заполнения АО по правилам Клечковского

**1s | 2s2p | 3s3p | 4s3d4p | 5s4d5p |
⇒ 6s4f5d6p | 7s5f6d7p**

Способы изображения электронных структур

- **Электронная формула**
- **Графическая структура**
- **Энергетическая
диаграмма**

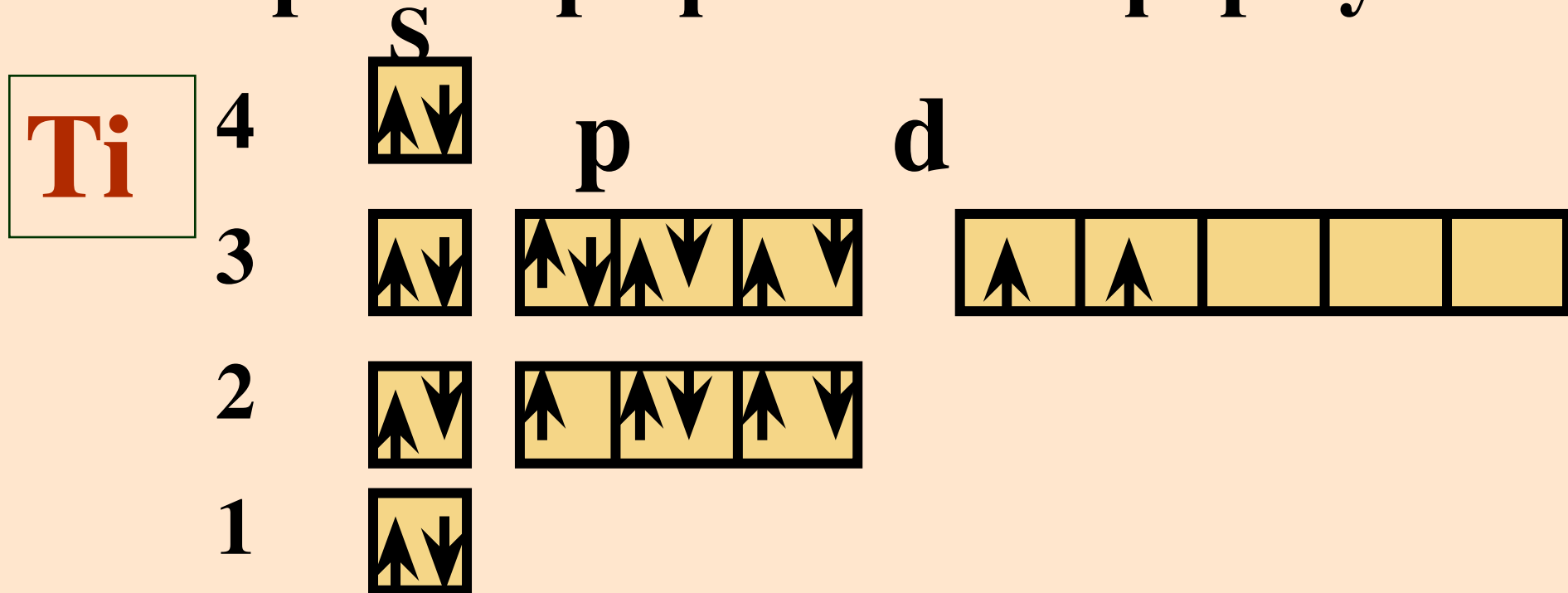
Примеры электронных структур

Полная электронная формула

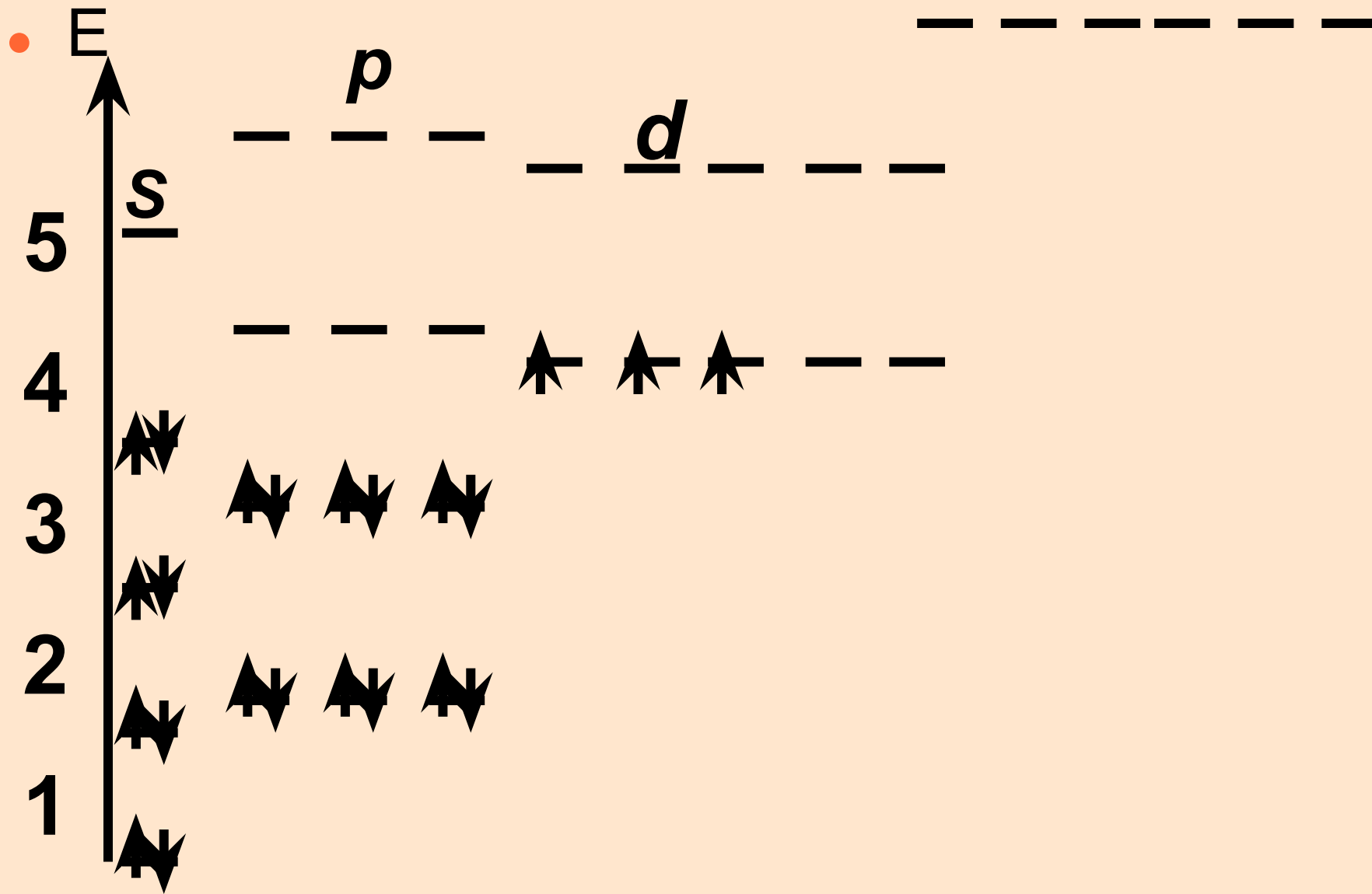


Краткая формула Se - $4s^2 4p^4$

Электроно-графическая формула



Энергетическая диаграмма ванадия



- **Максимальная емкость подуровня:**

$$2(2l+1)e$$

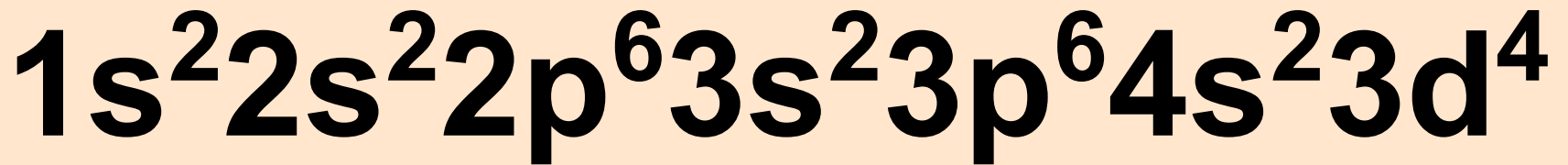
- **Максимальная емкость уровня:**

$$2n^2e$$

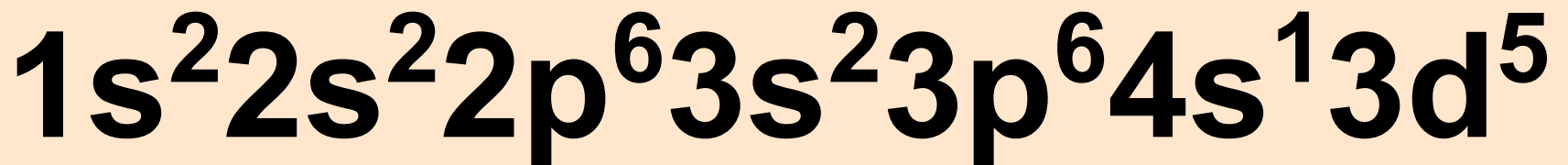
Проскок электрона

Пример: $Z = 24$; Cr

Ожидаемая:



Действительная:



Электронные конфигурации с повышенной устойчивостью

● p^6 d^{10} f^{14}

● p^3 d^5 f^7



Периодическая система элементов

Д.И. Менделеева (1869г.)

- **Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от их атомных весов**

Неясные моменты

- В чем причина периодичности?
- Почему элементы одной группы имеют одинаковую валентность и образуют одинаковые соединения?
- Почему число элементов в периодах не одинаковое?
- Почему в ПС расположение элементов не всегда соответствует возрастанию атомной массы (Ar – K, Co – Ni, Te – I)?

Периодический закон

- **Свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов**

Причина периодичности

- **Определенная последовательность формирования электронных оболочек (принципы и правила Паули, Хунда, Клечковского)**
- **Периодическое повторение сходных электронных слоёв и их усложнение при увеличении гл. кв. числа:
периоды начинаются s-элементами,
а заканчиваются p-элементами**

Короткие периоды

- 1 период ($n=1$): $(2n^2)$
2 элемента ($1s^2$)
- 2 период ($n=2$): $(2n^2)$
8 элементов ($2s^2 2p^6$)
- 3 период ($n=3$): $(2n^2 - 2^*5)$
8 элементов ($3s^2 3p^6$)

Длинные периоды

- 4 период ($n=4$): $(2n^2 - 2 \cdot 7)$
18 элементов ($4s^2 3d^{10} 4p^6$)
- 5 период ($n=5$): $(2n^2 - 2(7 + 9))$
18 элементов ($5s^2 4d^{10} 5p^6$)
- 6 период ($n=6$): $(2n^2 - 2(9 + 11))$
32 элемента ($6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$)
- 7 период ($n=7$): $(2n^2 - 2(9 + 11 + 13))$
32 элемента ($7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$),
незавершенный

- **Период** - горизонтальная последовательность эл-тов, атомы которых имеют равное число энергетических уровней, частично или полностью заполненных электронами

- **Группа** - вертикальная последовательность элементов с однотипной электронной конфигурацией атомов, равным числом внешних эл-нов, одинаковой валентностью и похожими химическими свойствами

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	Г Р У П П Ы								Э Л Е М Е Н Т О В							
	I	II		III	IV		V	VI	VII		VIII					
1	H 1 1,008									(H)					2 He 4,003	
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81	B 6 12,01	C 7 14,01	N 8 16,0	O 9 19,0	F							10 Ne 20,18	
3	Na 11 22,99	Mg 12 24,3	13 26,98	Al 14 28,09	Si 15 30,97	P 16 32,06	S 17 35,45	Cl							18 Ar 39,95	
4	K 19 39,10	Ca 20 40,1	Sc 21 44,96	Ti 22 47,9	V 23 50,9	Cr 24 52,0	Mn 25 54,94	Fe 26 55,85	Co 27 58,93	Ni 28 58,71						
	29 Cu 63,55	30 Zn 65,4	31 Ga 69,7	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,9								36 Kr 83,80	
5	Rb 37 85,47	Sr 38 87,6	Y 39 88,9	Zr 40 91,2	Nb 41 92,9	Mo 42 95,94	Tc 43 (99)	Ru 44 101,1	Rh 45 102,9	Pd 46 106,4						
	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,75	52 Te 127,6	53 I 126,9								54 Xe 131,3	
6	Cs 55 132,9	Ba 56 137,3	* La 57 138,9	Hf 72 178,5	Ta 73 180,9	W 74 183,8	Re 75 186,2	Os 76 190,2	Ir 77 192,2	Pt 78 195,1						
	79 Au 196,9	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9	84 Po (210)	85 At (210)								86 Rn (222)	
7	Fr 87 (223)	Ra 88 (226)	** Ac 89 (227)	Rf 104 (261)	Db 105 (262)	Sg 106 (263)	Bh 107 (264)	Hs 108 (265)	Mt 109 (266)							

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Периодичность свойств элементов

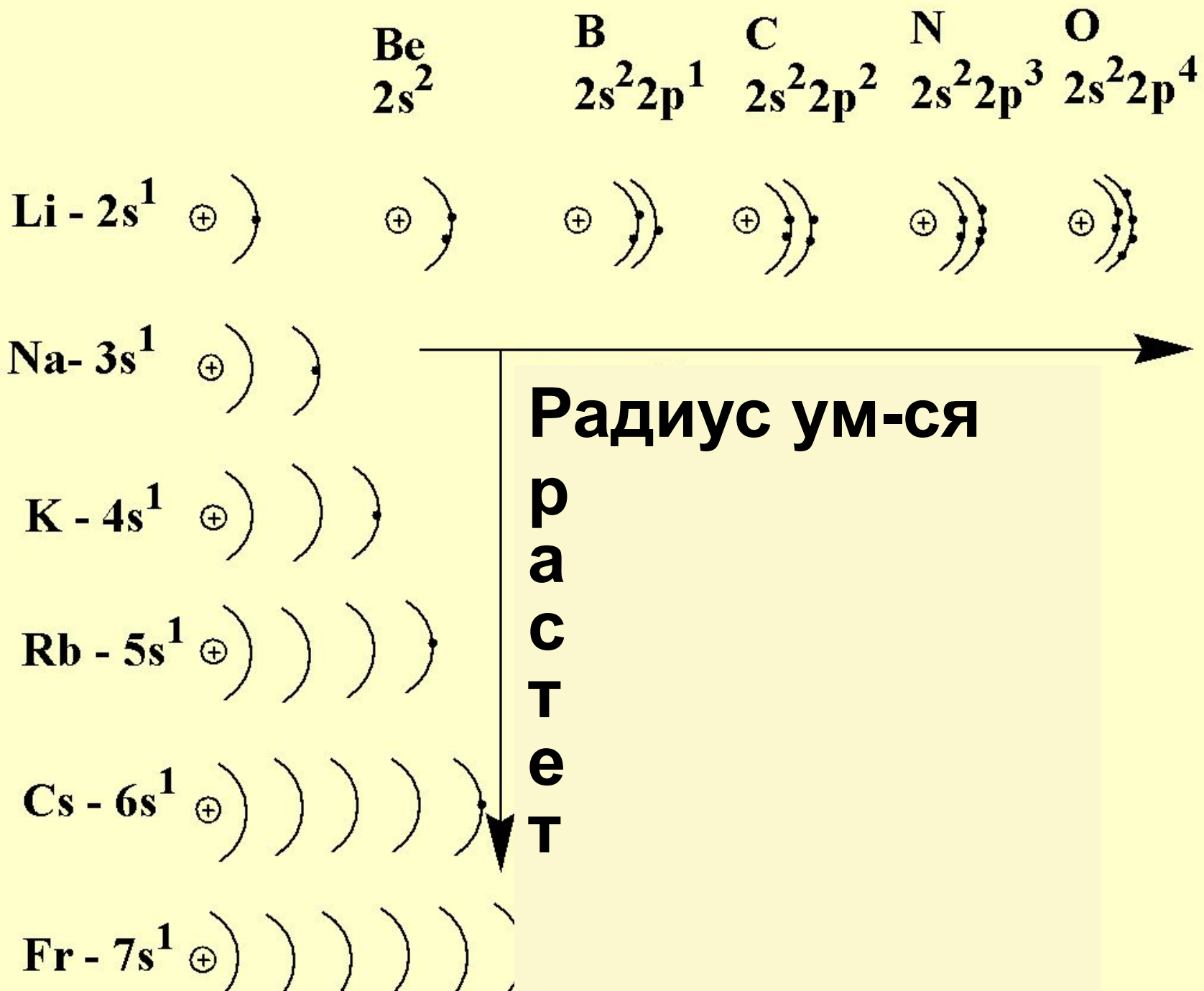
- атомные и ионные радиусы
- энергия ионизации
- сродство к электрону
- электроотрицательность
- валентность элементов

Периодичность свойств простых веществ и соединений

- температура плавления и кипения
- длина химической связи
- энергия химической связи
- электродные потенциалы
- стандартные энтальпии образования веществ
- энтропии веществ и т.д.

Атомные и ионные радиусы химических элементов

- **Орбитальный радиус атома (иона) – это расстояние от ядра до максимума электронной плотности наиболее удаленной орбитали этого атома**



Радиусы катионов и анионов

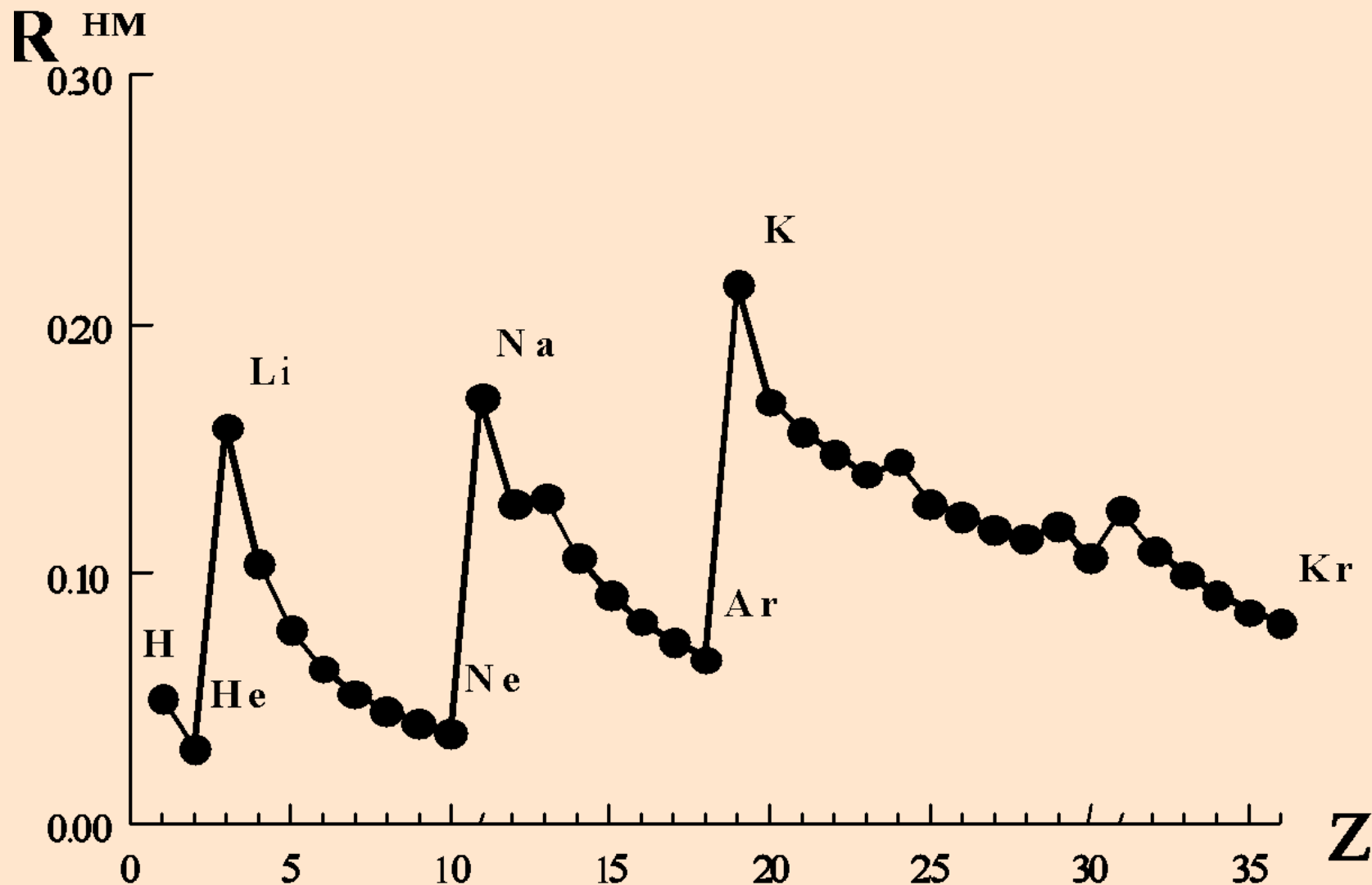
- Превращение атома в катион - резкое уменьшение орбитального радиуса
- Превращение атома в анион почти не изменяет орбитального радиуса

$$R_{\text{кат}} < R_{\text{ат}} < R_{\text{ан}}$$

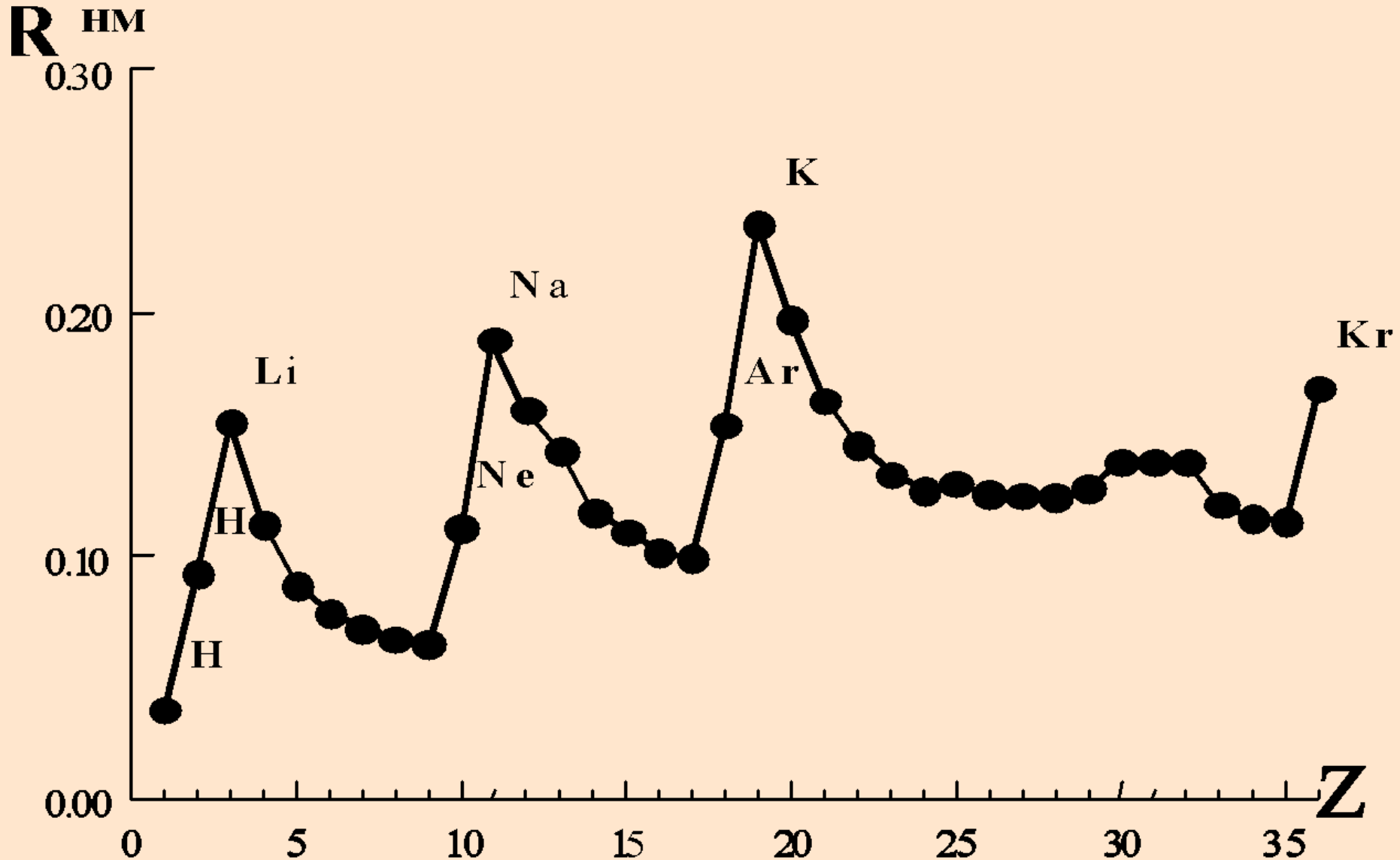


$$0,099 \quad 0,181 \text{ нм}$$

Зависимость орбитального радиуса атомов от атомного номера элементов



Зависимость эффективного радиуса атомов от атомного номера элементов



- **Эффективные радиусы атомов и ионов определяют по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах, предполагая, что атомы – несжимаемые шары**

- **Ковалентные радиусы** - это эффективные радиусы, определяемые по межъядерным расстояниям в ковалентных молекулах
- **Металлические радиусы** - это эффективные радиусы в металлах
- **Ионные радиусы** – это эффективные радиусы в ионах

Энергия и потенциал ионизации атомов

- Энергия ионизации – это энергия, необходимая для отрыва электрона от атома и превращение атома в положительно заряженный ион



- Ионизационный потенциал – это разность потенциалов, при которой происходит ионизация

$$J \text{ [эВ/атом]; } E_{\text{ион}} = 96,5 \cdot J$$

1-й, 2-й,і потенциал ионизации

- Энергия отрыва каждого последующего электрона больше, чем предыдущего

$$J_1 < J_2 < J_3 < J_4 \dots\dots$$

- Резкое увеличение J происходит тогда, когда заканчивается отрыв внешних электронов и следующий электрон находится на предвнешнем энергетическом уровне

Периодичность изменения J

Элемент	J_1	J_2	J_3	J_4
Li	5,39	75,6	122,4	—
Be	9,32	18,2	158,3	217,7
B	8,30	25,1	37,9	259,3
C	11,26	24,4	47,9	64,5
N	14,53	29,6	47,5	77,4

$J, \text{ В/ атом}$

30.00

He

Ne

Ar

Kr

20.00

H

Li

Na

K

10.00

0.00

0

5

10

15

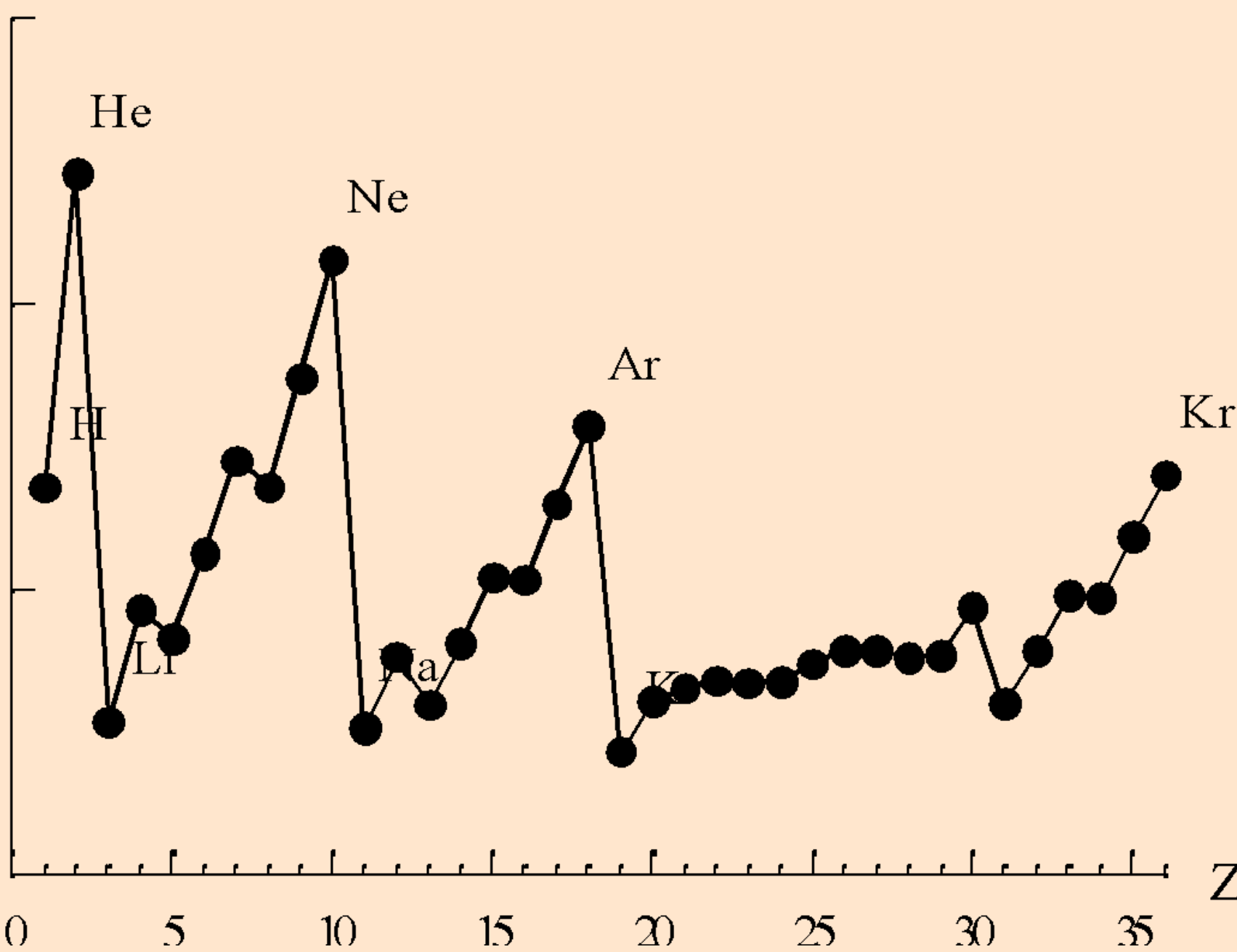
20

25

30

35

Z



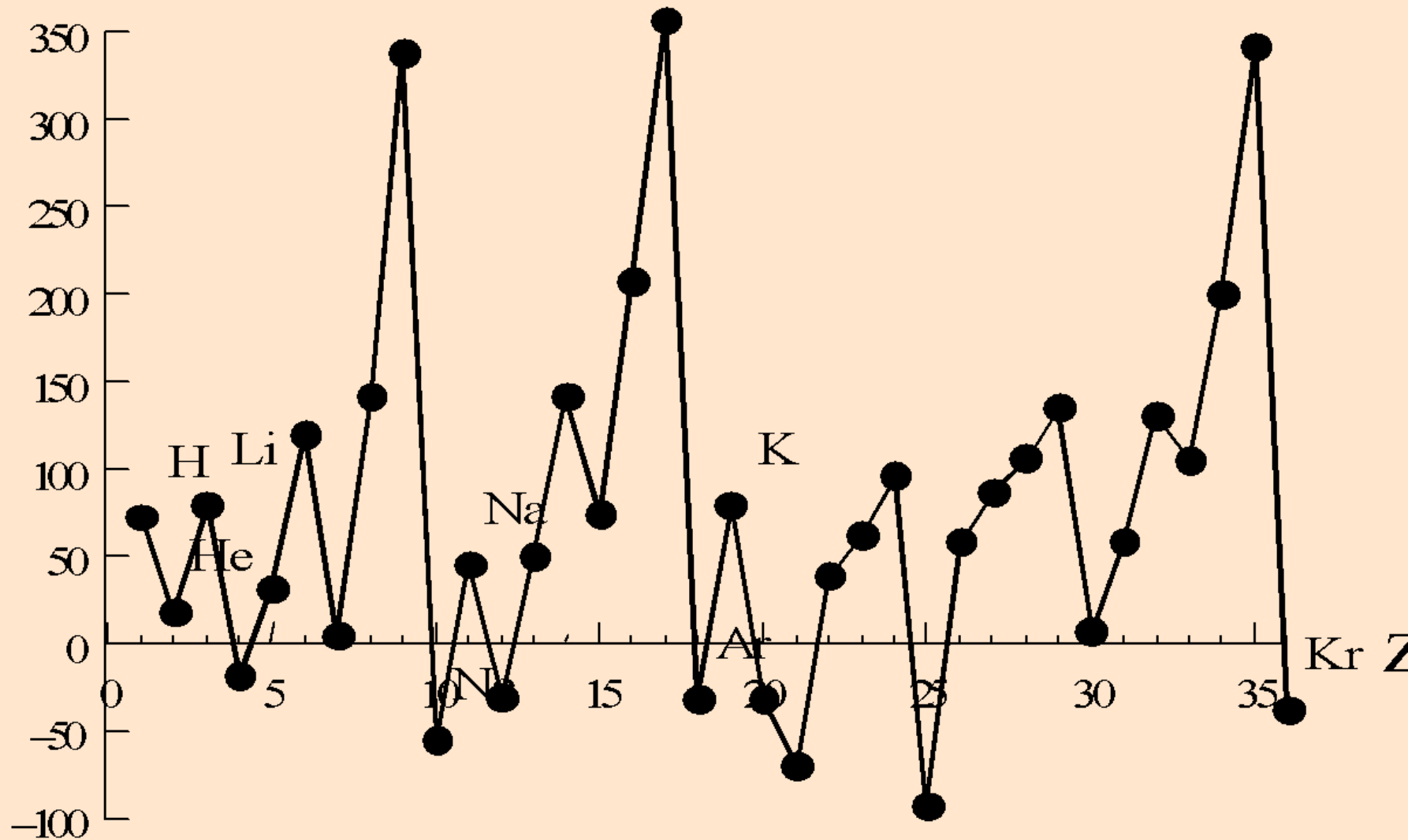
Сродство к электрону

- это энергия, выделяющаяся или поглощающаяся при захвате электрона атомом или энергия, необходимая для присоединения электрона к атому:



Периодичность изменения F для элементов первых 3-х периодов

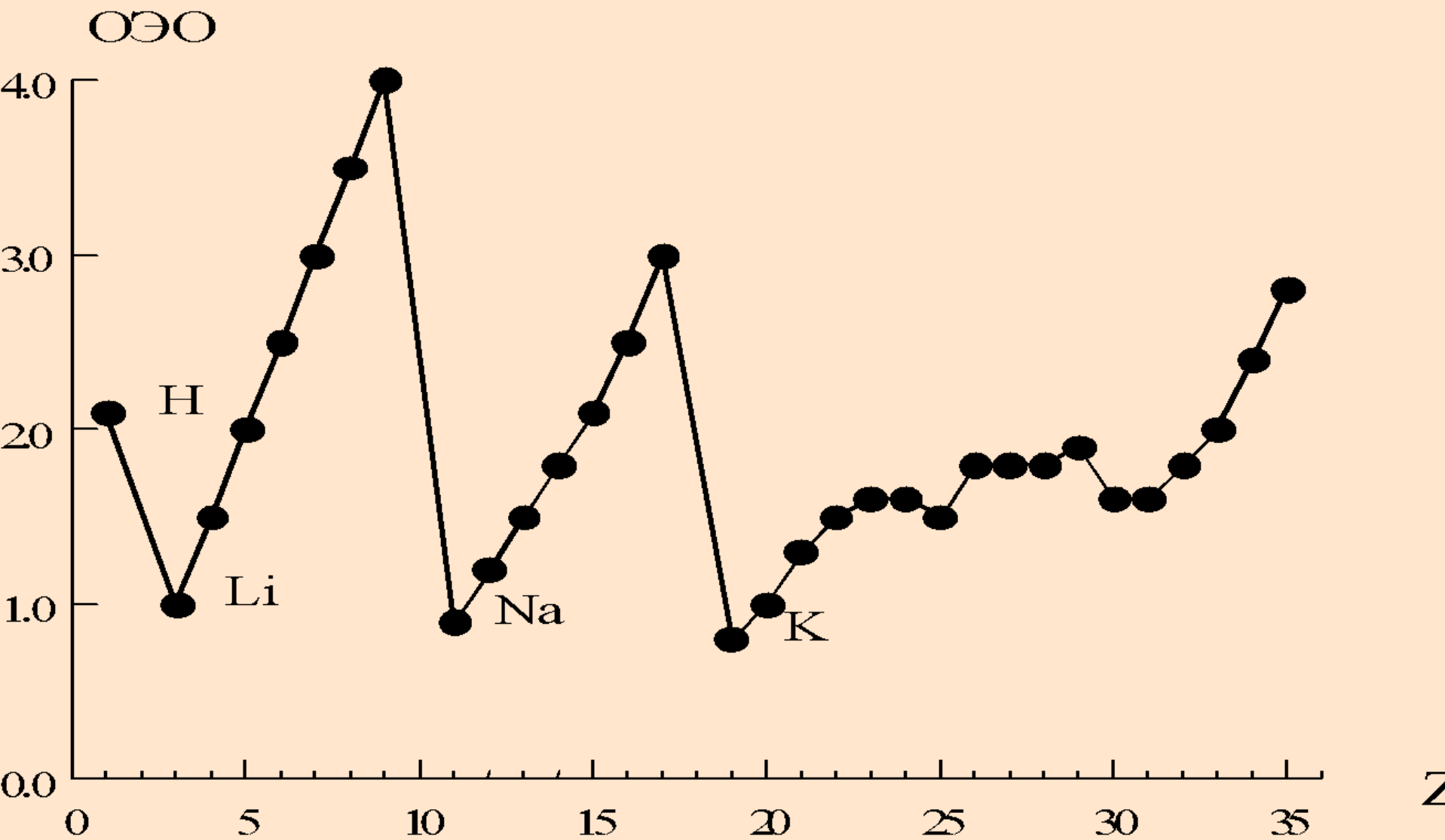
F , (кДж/моль)



Электроотрицательность

- - свойство атома притягивать электроны от других атомов, с которыми он образует химическую связь в соединениях
- Электроотрицательность определяли Полинг, Малликен и др. ученые
- Электроотрицательность выражается в относительных условных единицах

Электроотрицательность элементов первых 3-х периодов

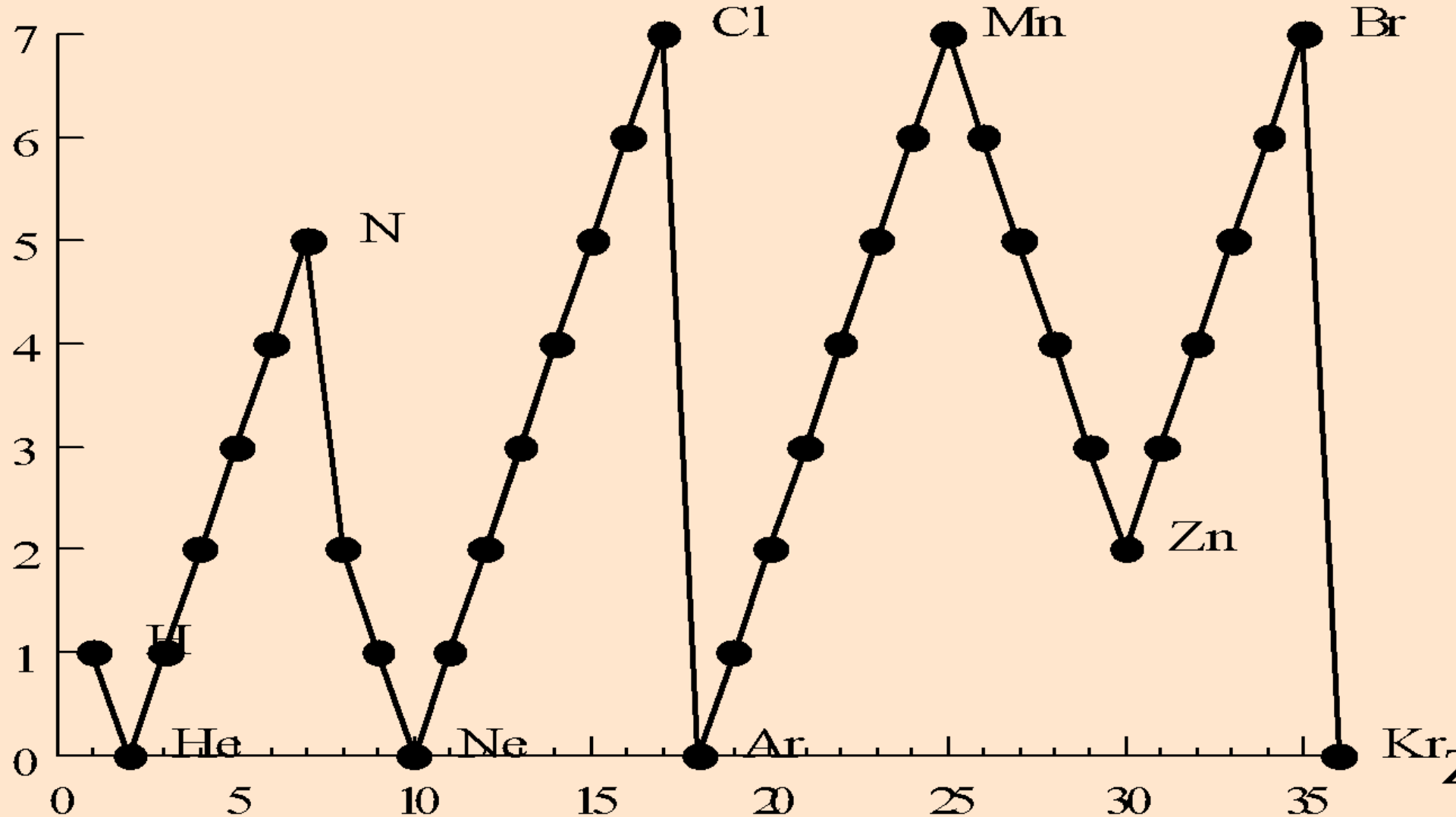


Валентность

- **Валентность определяется электронами внешнего уровня, поэтому высшая валентность элементов главных подгрупп равна номеру группы**

Зависимость валентности от атомного номера элемента

Валентность



Периодические свойства соединений

- **основно-кислотные свойства оксидов и гидроксидов:**
- **в периодах** ум-ся основные свойства, но ув-ся кислотные свойства этих соединений
- **в группах** основные свойства ув-ся, а кислотные ум-ся

Периодичность кисотно-основных свойств

Группа	s-эл-ты	H	p-эл-ты
	Основ.	d-эл-ты	Кислотные
Основные	оксиды	кисл.-осн. св-ва	оксиды
для			
свойства	зависят от с.о.		неметалл
ув-ся			

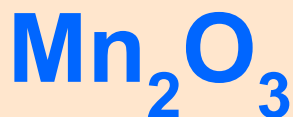
***f*-эл-ты - преимущественно основные**

Кислотно-основные свойства

- с. о. ↑ кислотные свойства ↑



осн.



слабо осн.



амфот.

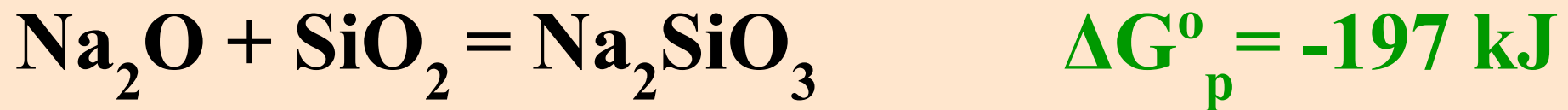


кисл.



кисл.

- По периоду:
- (-) значения ΔG_p° ↑
- КИСЛОТНЫЕ СВ-ВА ОКСИДОВ ↑



- **Окислительная способность простых веществ и однотипных соединений:**
- **в периодах увеличивается**
- **в группах уменьшается**

термическая устойчивость однотипных солей

- в периодах уменьшается и возрастает их склонность к гидролизу
- в группах увеличивается

Периодичность окислительно-восстановительных свойств простых веществ

Н

s-элементы

p-элементы

Металлы, d-элементы Эл.отрицательность

сильные **Металлы,** и окисл. спос-ть

вос-ли **слаб. вос-ли** **увеличивается**

(пр., Na **(пр., Fe вос-ся**

Ca вос-ся хол. водян.паром) **Галогены -**

H_2O до H_2 **окислители**



- **Периодическими являются многие другие свойства соединений: энергия хим. связи, энтальпия, энергия Гиббса образования и др.**
- **Место химического элемента в ПС определяет его свойства и свойства его многих соединений**