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

$$A = Z + N$$

A – массовое число атома

Z – заряд ядра (число протонов)

N – число нейтронов

$$^{A}_{Z}Э$$

ИЗОТОПЫ ХЛОРА

$^{35}_{17}Cl(75,43\%)$ $^{37}_{17}Cl(24,57\%)$

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

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)

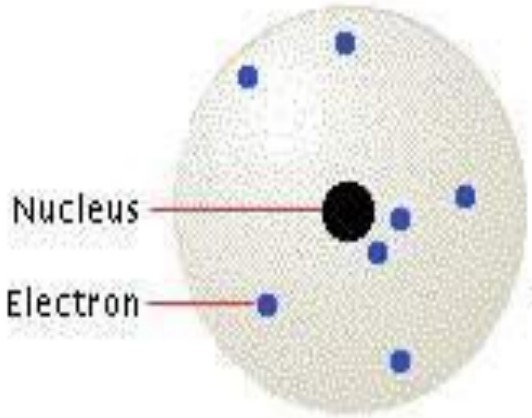
- Фотоэффект (А. Столетов, 1888)
- Катодные лучи (Ж. Перрен, 1895)
- Рентгеновские лучи (В.Рентген 1895)
- Радиоактивность

(А. Беккерель, 1896)

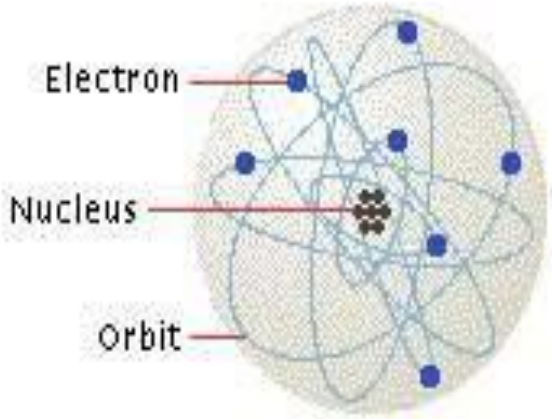
- Открытие электрона

(Дж. Томпсон, 1897)

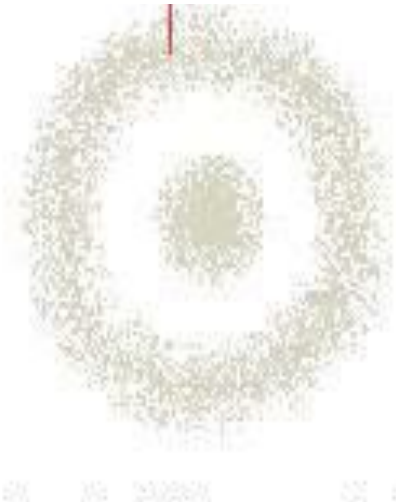
Модели атома



Резерфорд

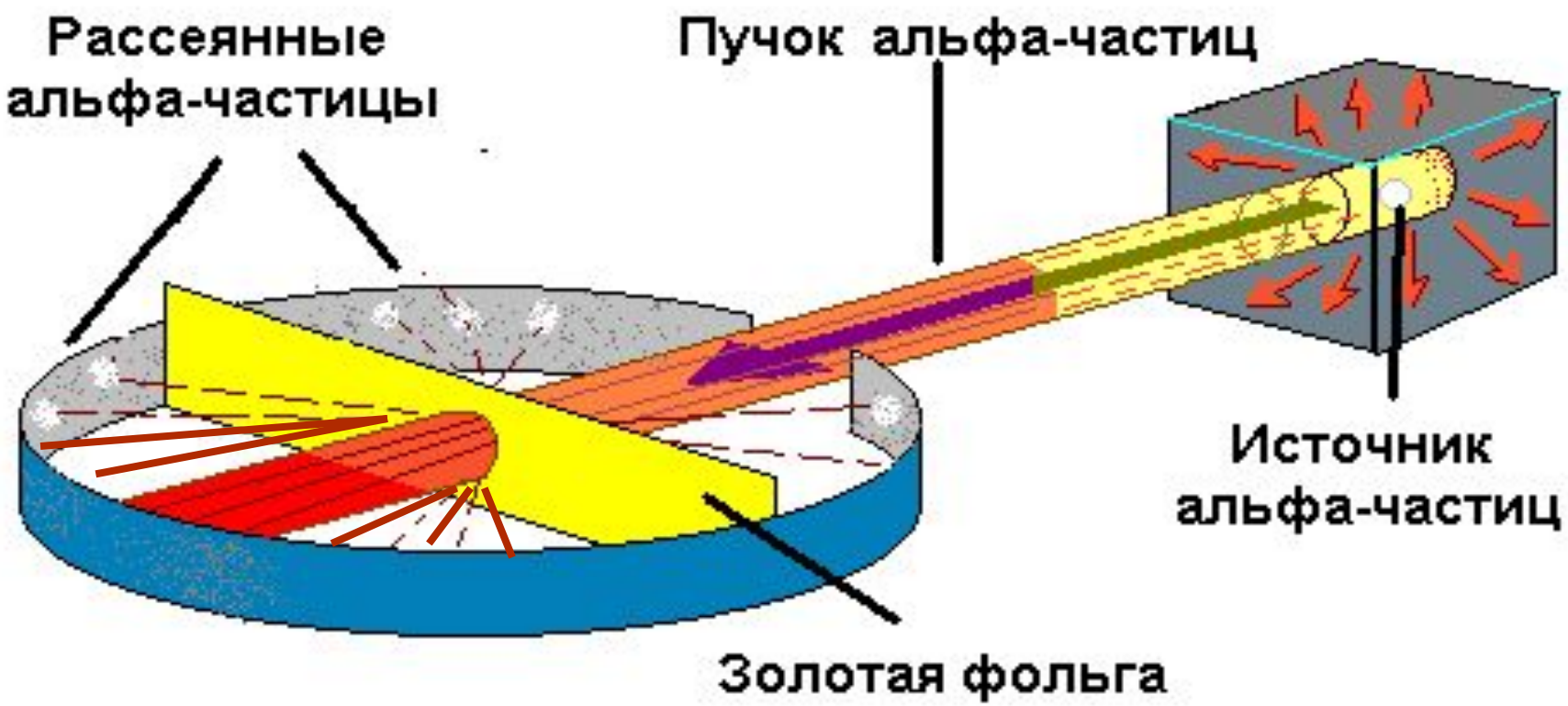


Нильс Бор



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)

$$\lambda = \frac{h}{(m\vartheta)}$$

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 определенной долей точности

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

Волновое движение электрона

Для струны:

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

n – квантовое число

a – длинна струны

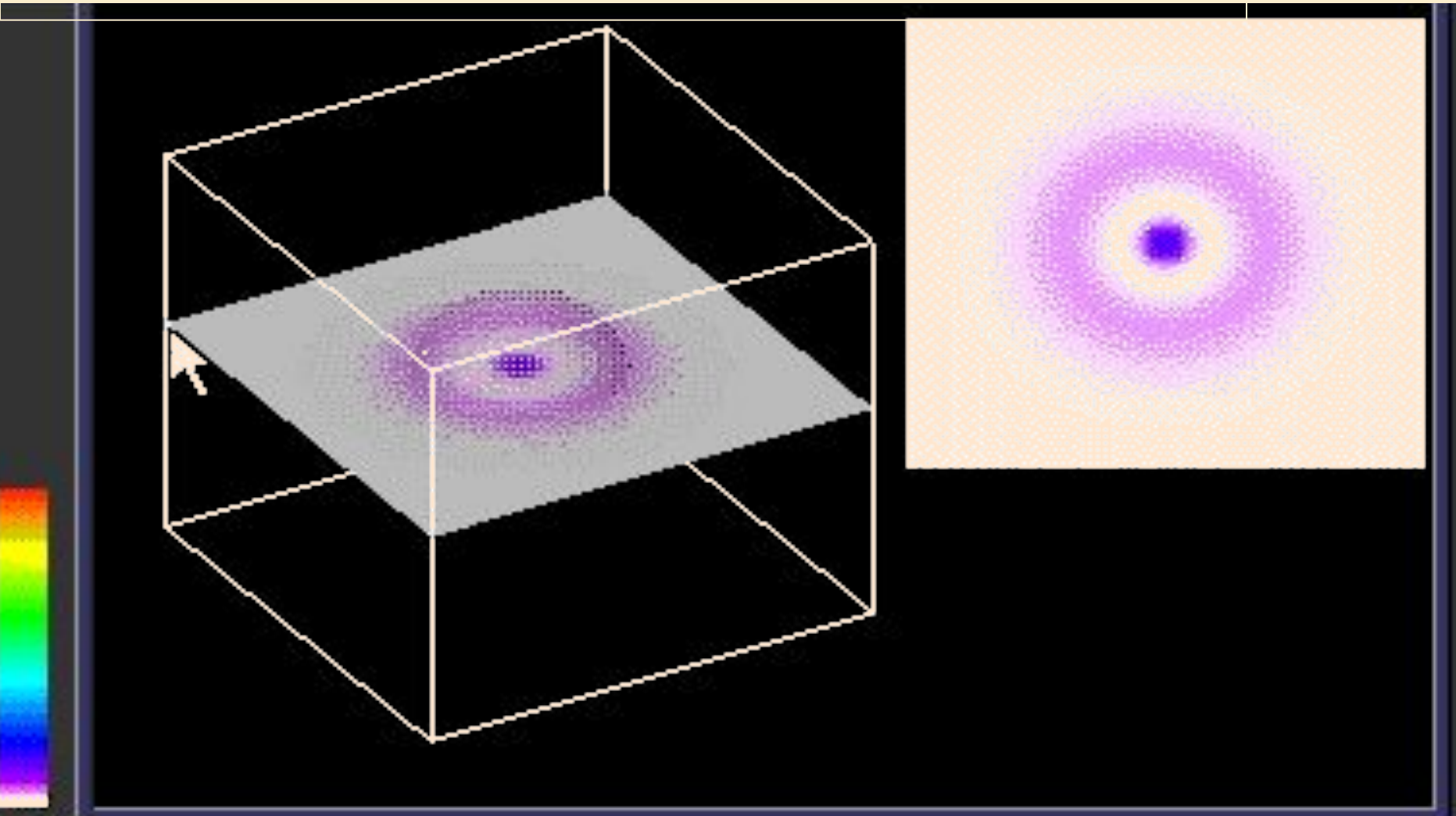
x – координата точки на струне

A – максимальная амплитуда колебаний

Квантовые представления

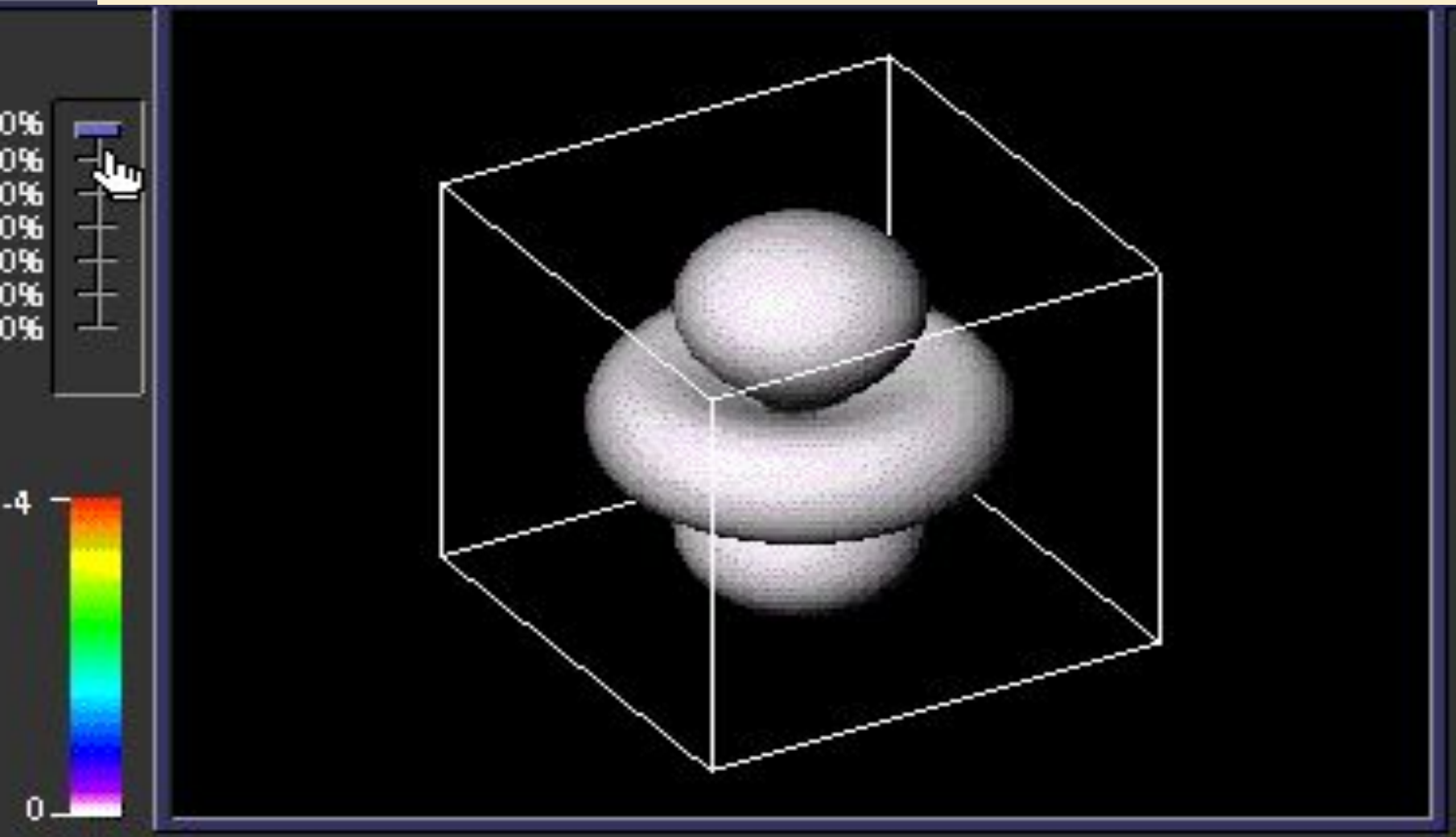
- Положение электрона характеризуется вероятностью пребывания частицы в конкретной области пространства
- Область наиболее вероятного пребывания электрона в атоме называют атомной орбиталью - АО
- Вероятность обнаружения электрона определяется квадратом волновой функцией - Ψ^2

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

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

$$H\Psi = E\cdot\Psi$$

- **В волновой теории движение эл-н представ-ся в виде стоячей волны, для которой характерен набор колебаний с длинами волн: λ, $\lambda/2$, $\lambda/3$, ... λ/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,…∞, 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)

харак-ет форму электронного облака

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

Подуровень: **s, p, d, f, g, h**

Т.е. энерг-кий уровень (n) содержит совокупность энерг-ких подуровней, отличающихся по энергиям (в многоэлектронном

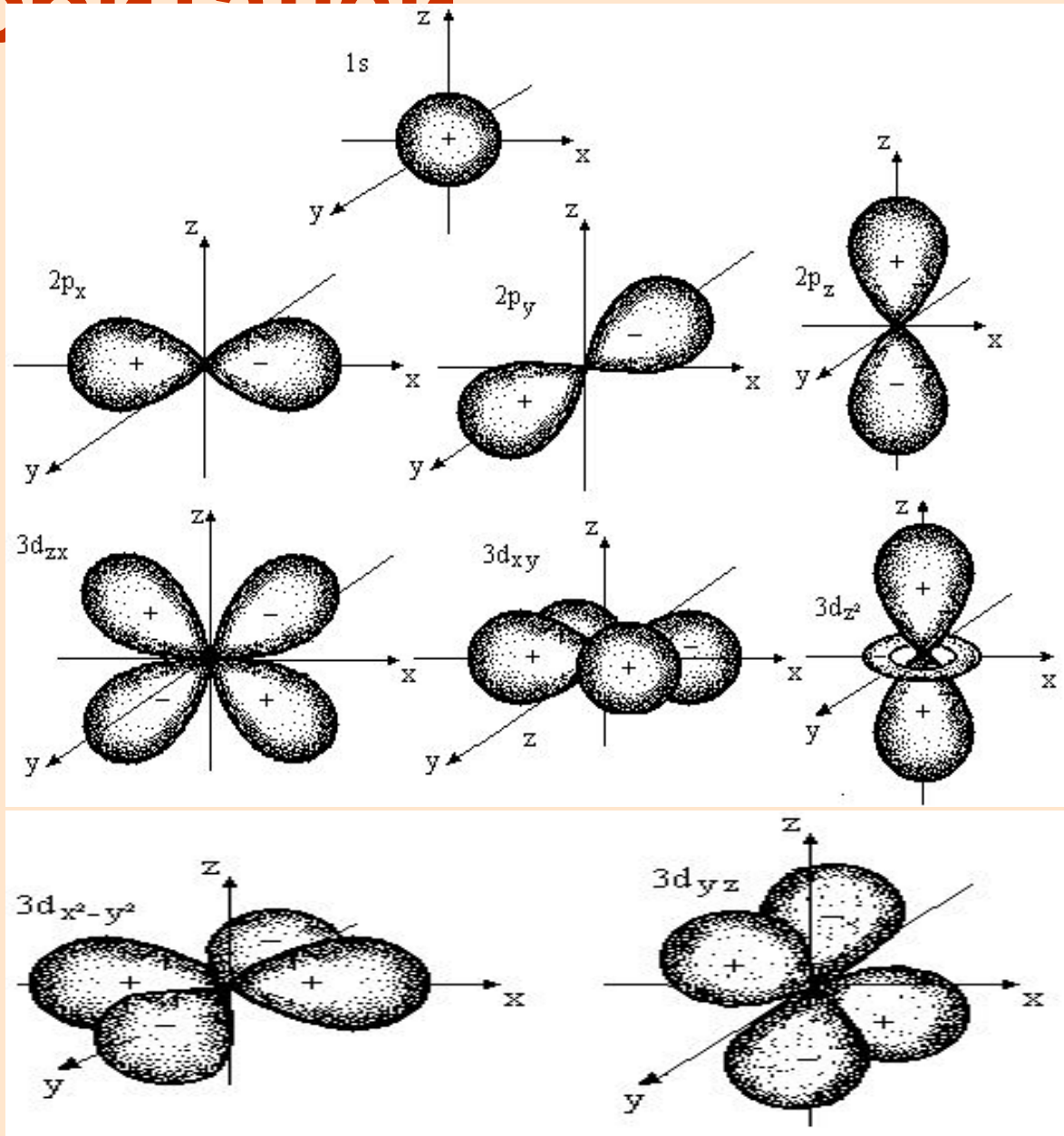
Типы и формы атомных орбиталей

S

P_x, P_y, P_z

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

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



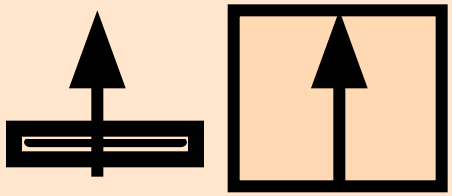
- **Магнитное квантовое число (m_l) характеризует ориентацию электронных облаков в пространстве**
- **m_l меняется от $-l$ до $+l$, а всего $\Sigma = 2l + 1$ значений**
- **Например:**

$$l = 0\ (s);\quad m_l = 0$$

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

- **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:

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

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

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

Последовательность заполнения АО по правилам Клечковского

1s, 2s2p, 3s3p, 4s3d4p, 5s4d5p,

⇒6s4f5d6p, 7s5f6d7p

Способы изображения электронных структур

- Электронная формула
- Графическая структура
- Энергетическая диаграмма

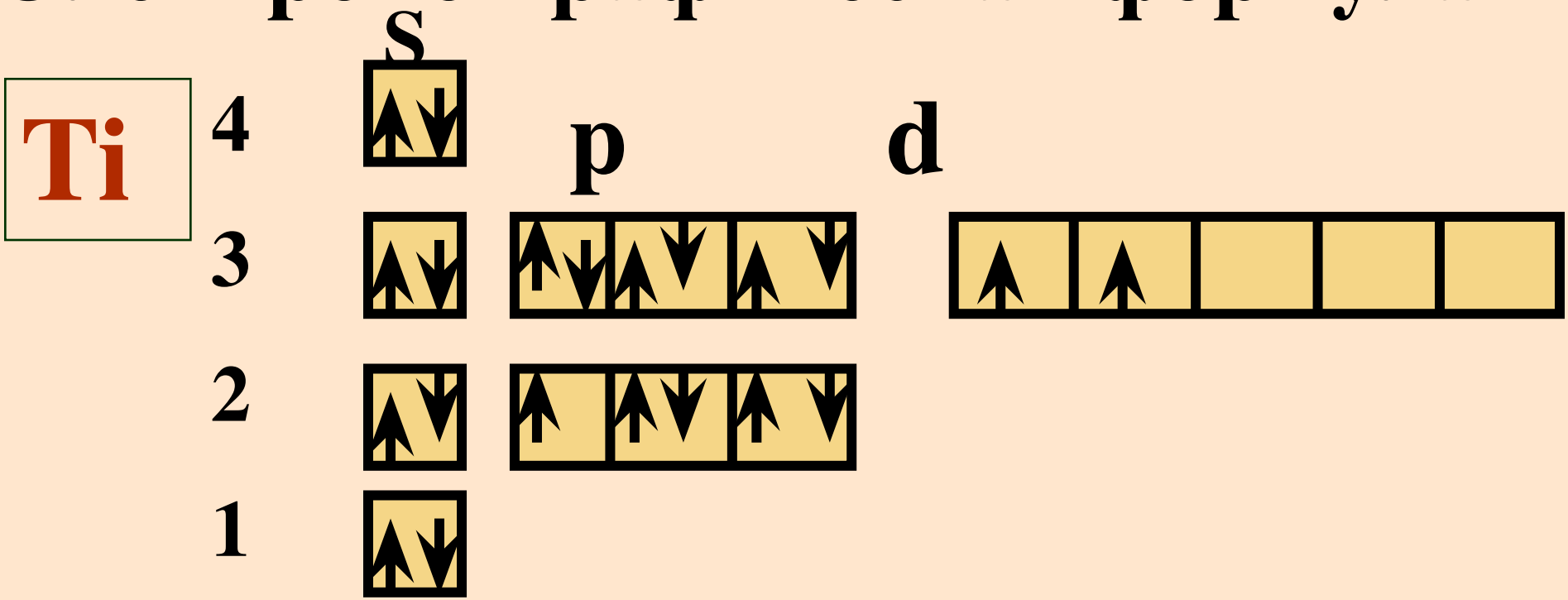
Примеры электронных структур

Полная электронная формула

Se - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s}^2 3d^{10} \underline{4p}^4$

Краткая формула Se - $\underline{4s}^2 \underline{4p}^4$

Электроно-графическая формула



Энергетическая диаграмма ванадия

- E

- **Максимальная емкость подуровня:**

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

- **Максимальная емкость уровня:**

$$2n^2e$$

Проскок электрона

Пример: z = 24; Cr

Ожидаемая:

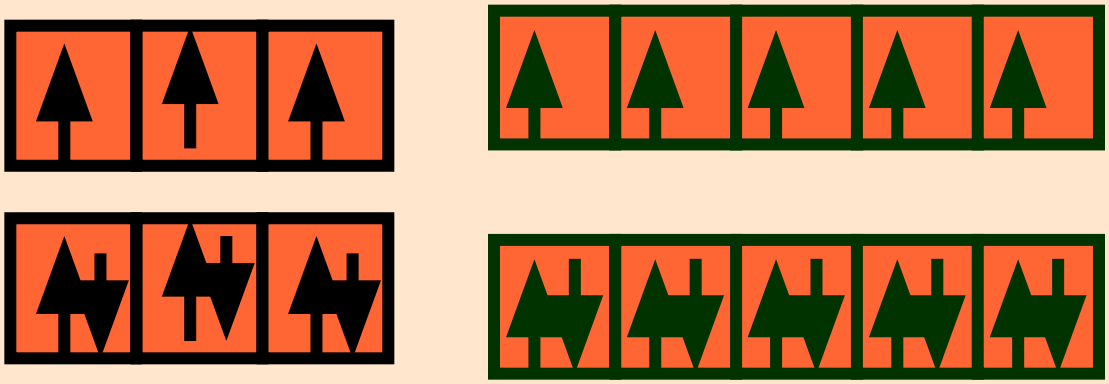
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$$

Действительная:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$$

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*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 электроной конфигурацией атомов, равным числом внешних эл-нов, одинаковой max валентностью и похожими химическими свойствами

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ										
	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 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,0	9 F 19,0				10 Ne 20,18
3	Na 11 22,99	Mg 12 24,3	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45				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	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
** АКТИНОИДЫ	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

Периодичность свойств элементов

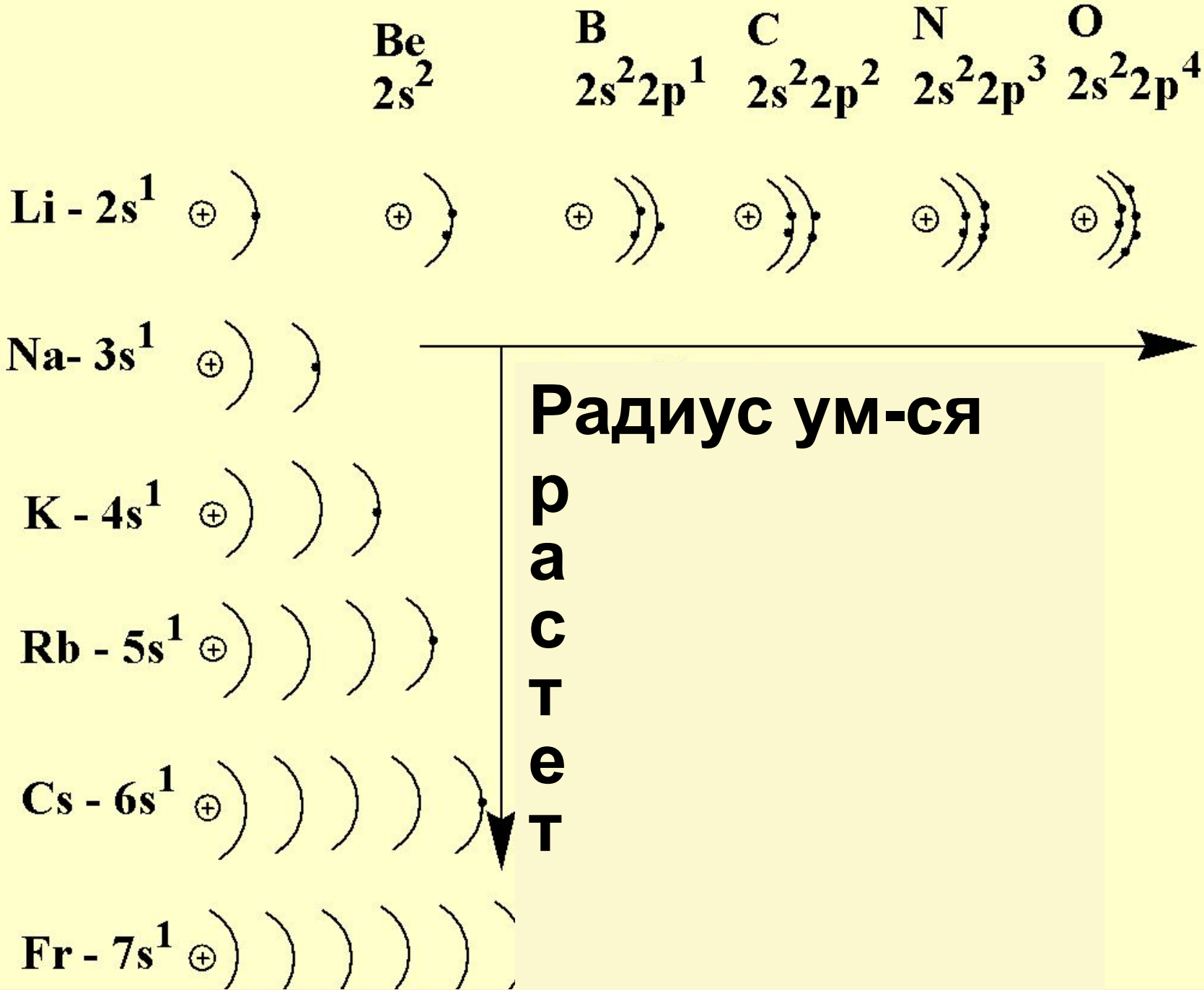
- атомные и ионные радиусы
- энергия ионизации
- сродство к электрону
- электроотрицательность
- валентность элементов

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**


Be
$2s^2$
B
$2s^2 2p^1$
C
$2s^2 2p^2$
N
$2s^2 2p^3$
O
$2s^2 2p^4$
Li - $2s^1$
Na- $3s^1$
K - $4s^1$
Rb - $5s^1$
Cs - $6s^1$
Fr - $7s^1$
Радиус ум-ся
р
а
с
т
е
т

Радиусы катионов и анионов

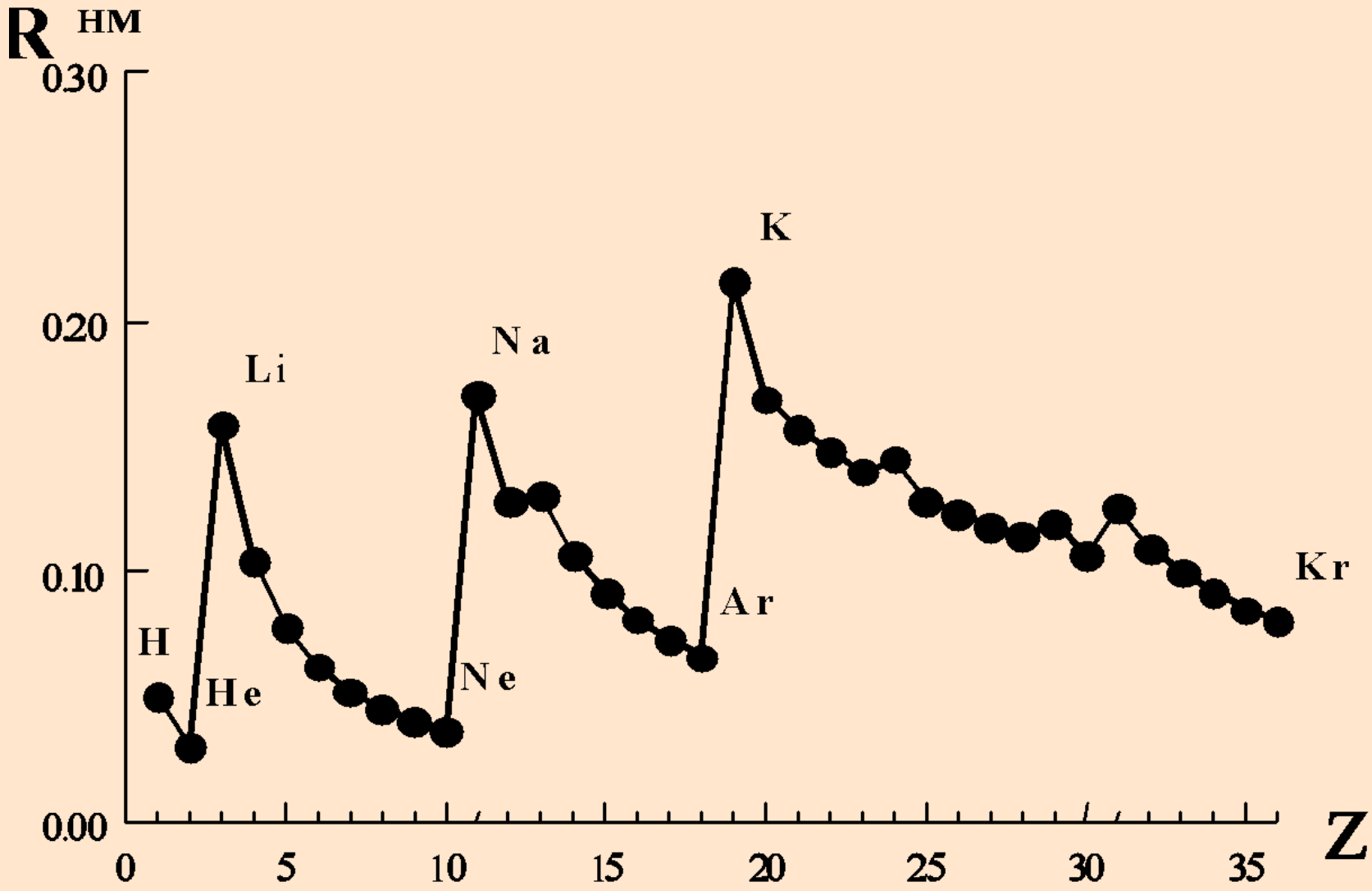
- **Превращение атома в катион - резкое ум-ие орбитального радиуса**
- **Превращение атома в анион почти не изменяет орбитального радиуса**

$$R_{кат} < R_{ат} < R_{ан}$$

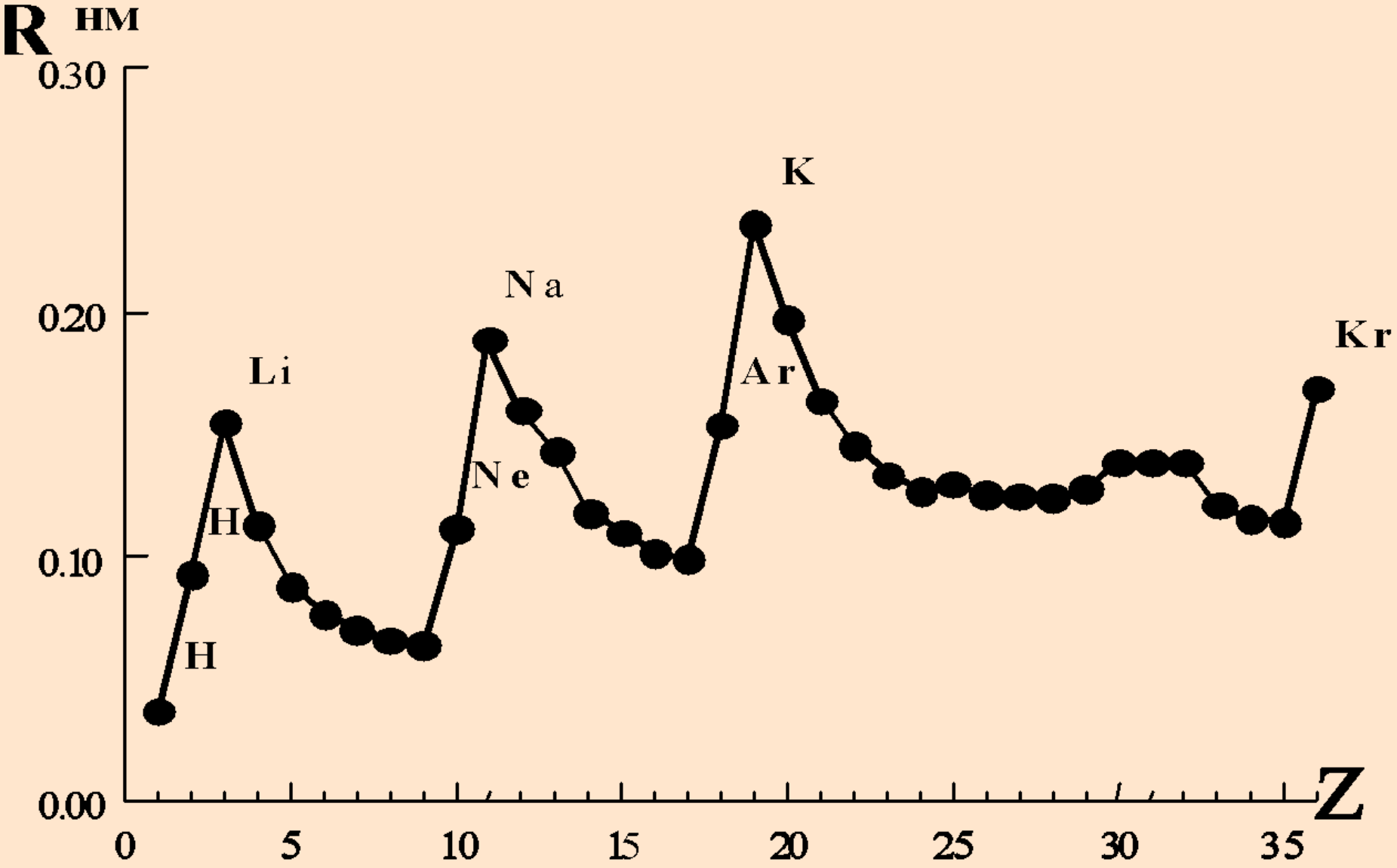
$$Cl^{+} < Cl < Cl^{-}$$

0,099 0,181нм

Зависимость орбитального радиуса атомов от атомного номера элементов



Зависимость эффективного радиуса атомов от атомного номера элементов



- Эффективные радиусы атомов и ионов определяют по межъядерным расст-ям 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**

$$Э - e = Э^{+}, E_{ион} \ [кДж/моль]$$

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

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

1-й, 2-й, ….i потенциал ионизации

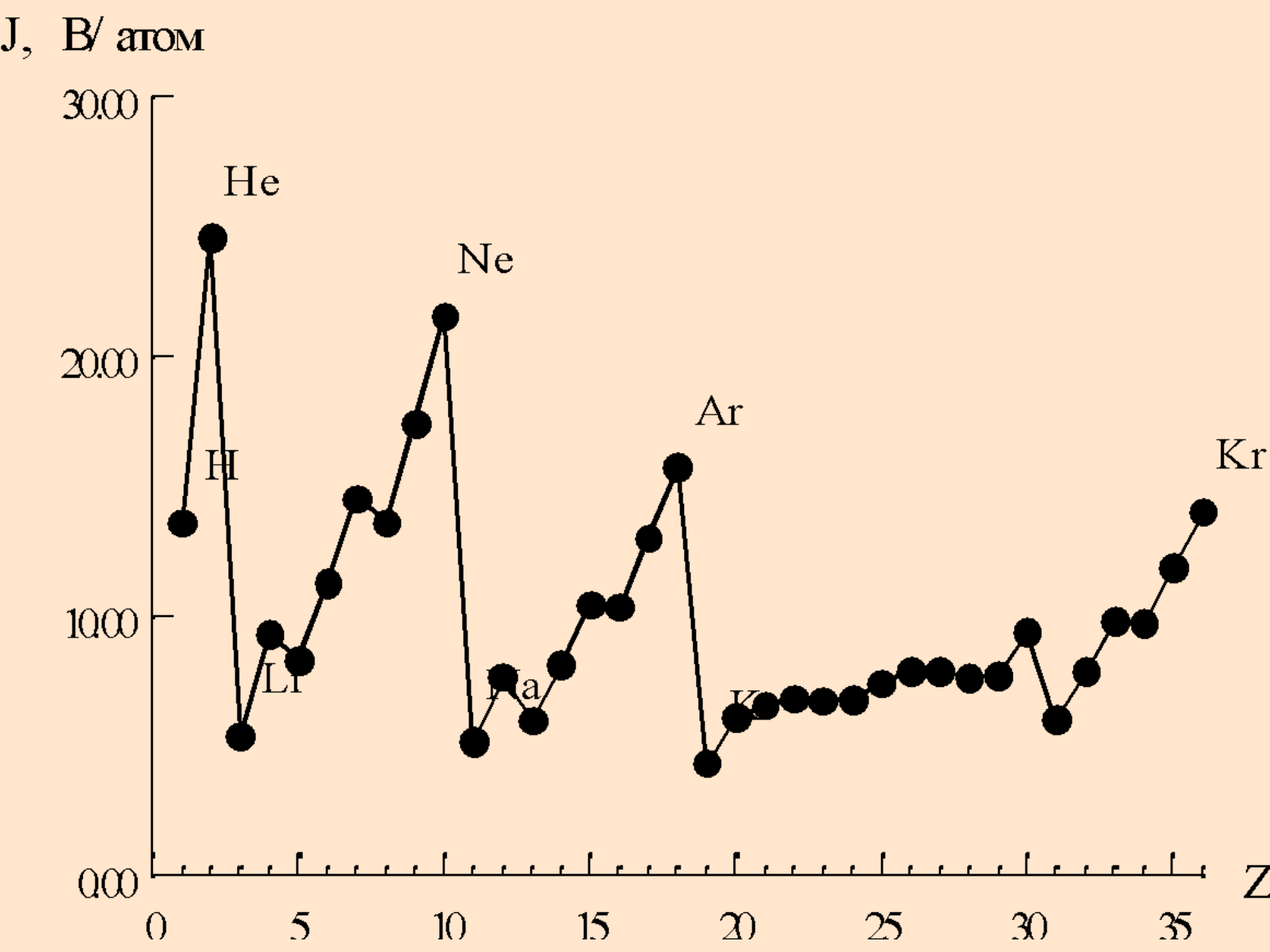
- **Энергия отрыва каждого последующего электрона больше, чем предыдущего**

$$J_1 < J_2 < J_3 < J_4 \ldots\ldots$$

- **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, В/ атом
30.00
20.00
10.00
0.00
He
Ne
Ar
Kr
H
Li
Na
K
Z
0
5
10
15
20
25
30
35

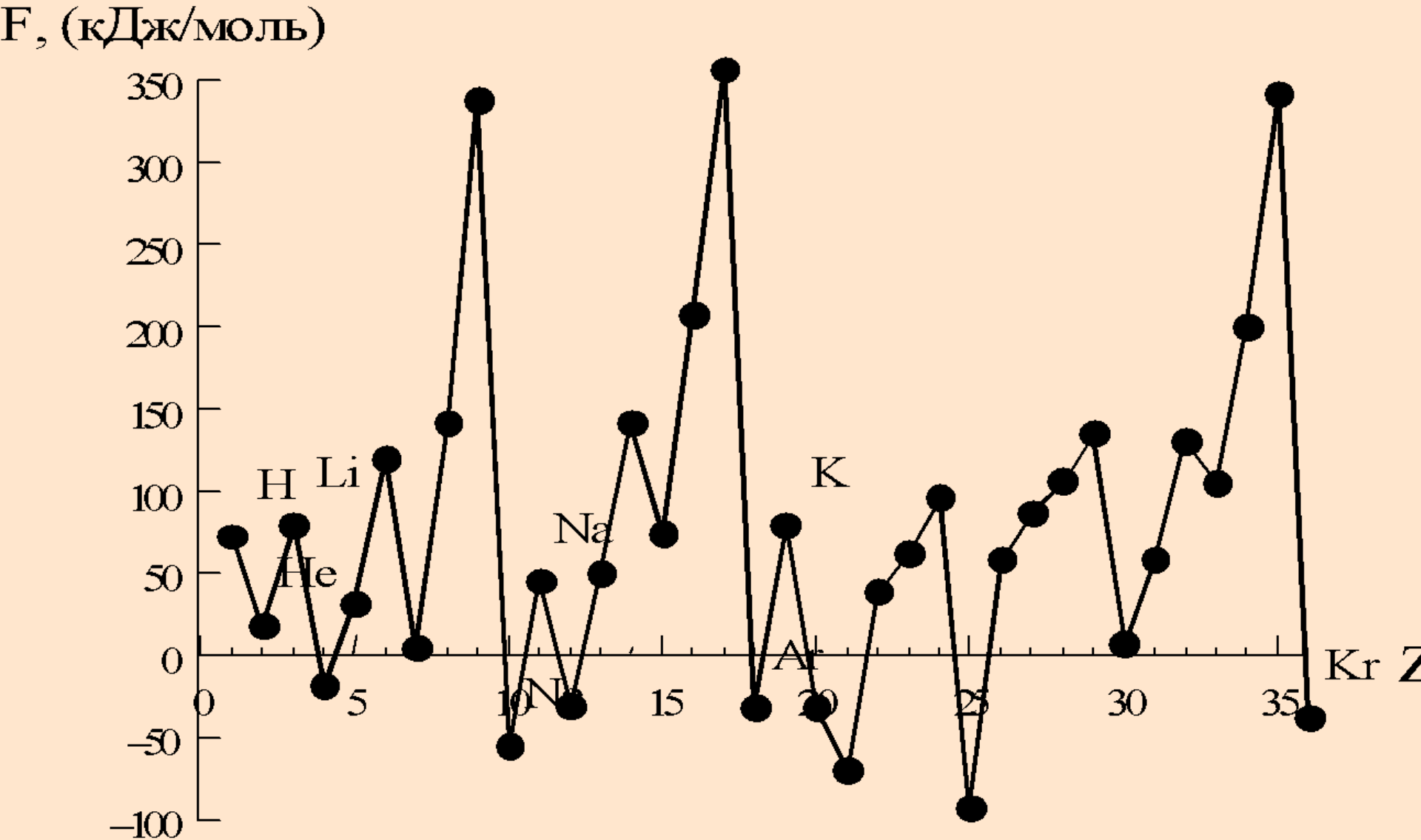
Сродство к электрону

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

$$Э + e = Э^- \quad , F \text{ [кДж/моль]}$$

Периодичность изменения F

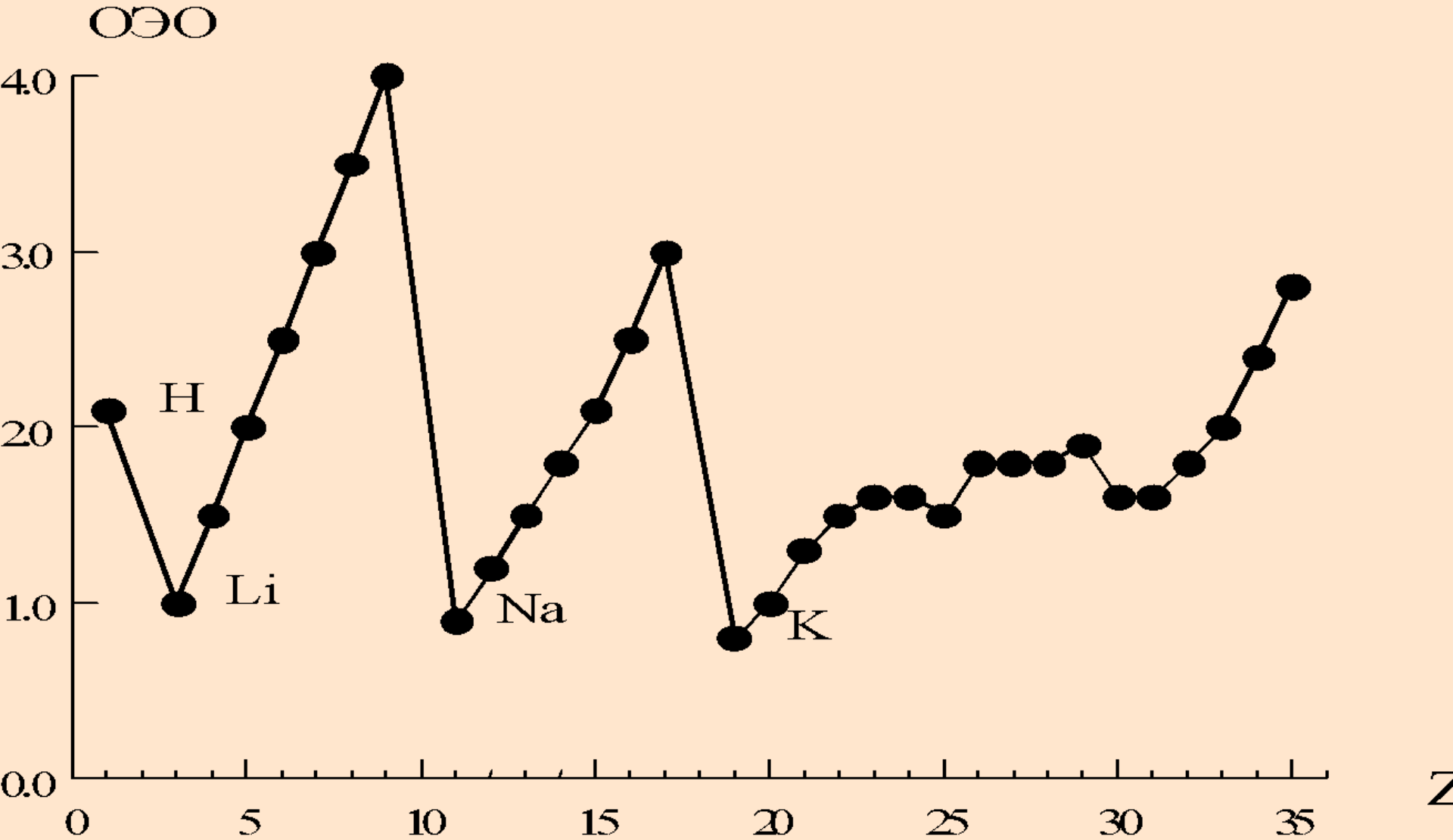
для элементов первых 3-х периодов



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

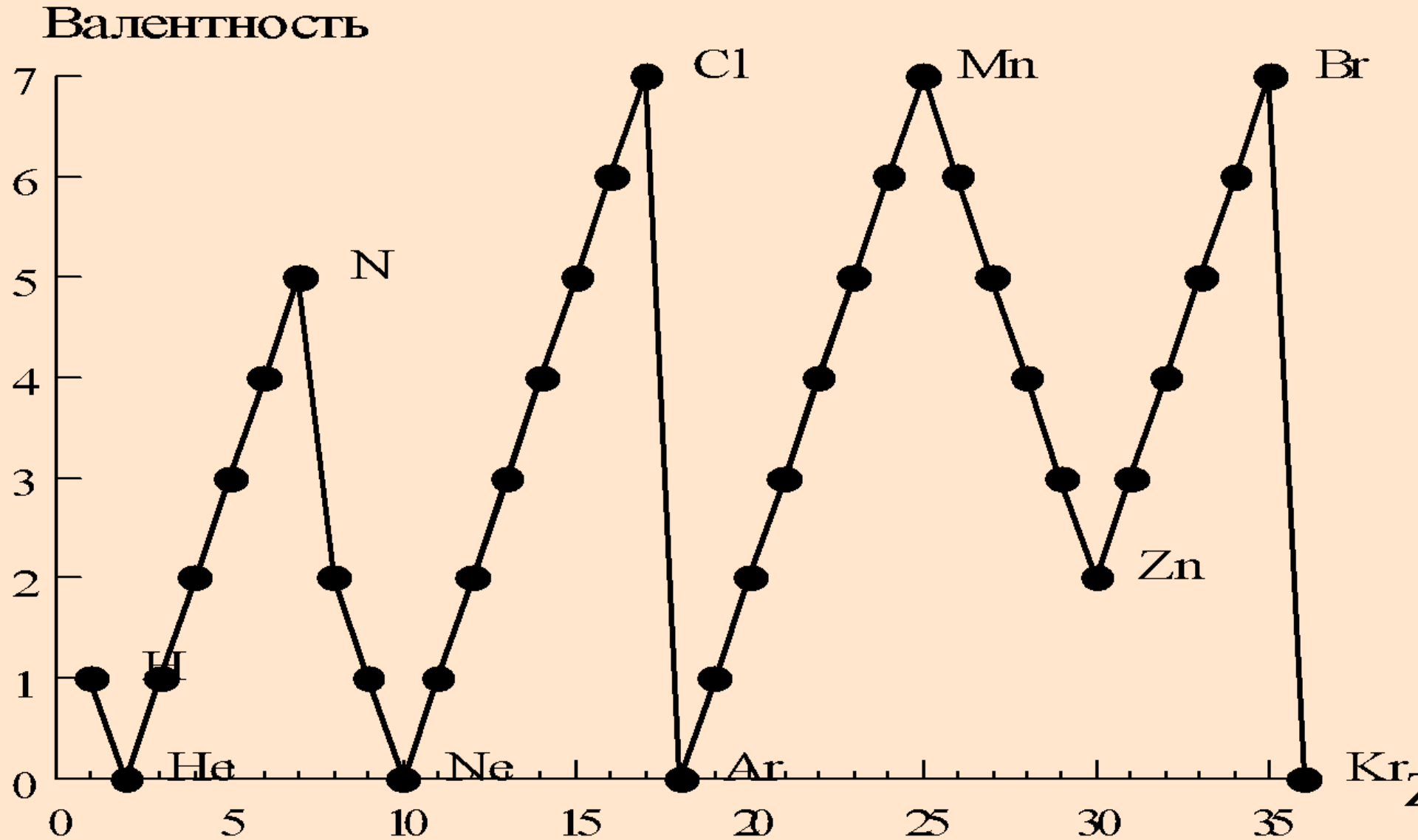
Электроотрицательность элементов первых 3-х периодов



Валентность

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

Зависимость валентности от атомного номера элемента



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 кислотно-основных свойств

Группа

Основые

для

свойства

ув-ся

s-эл-ты

Н

p-эл-ты

Основ.

d-эл-ты

Кислотные

оксиды

кисл.-осн. св-ва

оксиды

зависят от с.о.

неметалл

f- эл-ты - преимущественно основные

Кислотно-основные свойства

- с. о. ↑ кислотные свойства ↑

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	MnO_3	Mn_2O_7
осн.	слабо осн.	амфот.	кисл.	кисл.

- **По периоду:**
- **(-) значения ΔG_p^o ↑**
- **кислотные св-ва оксидов ↑**

$Na_2O + Al_2O_3 = 2NaAlO_2$ $\Delta G^o_p = -175$ kJ

$Na_2O + SiO_2 = Na_2SiO_3$ $\Delta G^o_p = -197$ kJ

$Na_2O + 1/3P_2O_5 = 2/3Na_3PO_4$ $\Delta G^o_p = -371$ kJ

$Na_2O + SO_3 = Na_2SO_4$ $\Delta G^o_p = -522$ kJ

$Na_2O + Cl_2O_7 = 2NaClO_4$ $\Delta G^o_p = -587$kJ

- **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

H

s–элементы

Металлы, сильные вос-ли (пр., Na Ca вос-ся хол. H_2O до H_2

d-элементы

Металлы, слаб. вос-ли (пр., Fe вос-ся водян.паром)

p-элементы

Эл.отрицательность и окисл. спос-ть увеличивается

Галогены - 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