

ПЗ и ПС Д.И. Менделеева в
свете квантово-механической
теории строения атома.

Современные представления о
природе химической связи и
строении молекул.

1. Современная модель строения атома.
2. Характеристика энергии электрона и пространственное распределение вероятности его нахождения в атоме системой квантовых чисел.
3. Электронные конфигурации атомов.
4. ПЗ Д.И. Менделеева.
5. Теории химической связи (МВС и ММО).

- До каких пор можно делить порцию вещества?

- Вещество можно делить лишь до тех пор, пока не будут получены его наименьшие частицы. - Так утверждал греческий философ Демокрит за 400 лет до н.э. Он назвал эти частицы *атомами* (неделимый).

В 1808 г. английский химик *Дальтон* сформулировал атомистическую теорию.

«Все вещества состоят из атомов, мельчайших неделимых частиц, которые не могут быть ни созданы, ни уничтожены».

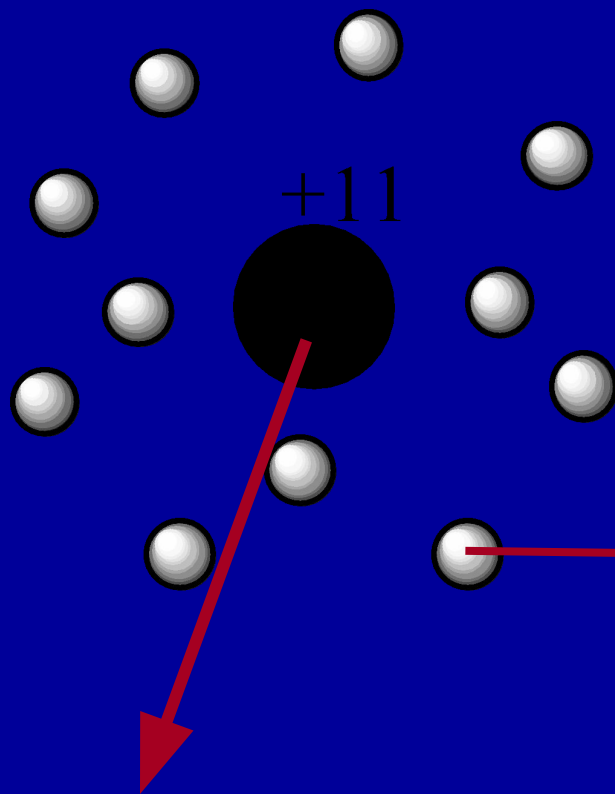
~1900 г

Фотоэффект - испускание электронов металлами и полупроводниками при их освещении. (Столетов А.Г. 1889г.)

Радиоактивность – самопроизвольный распад атомов, сопровождающийся испусканием различных частиц. (А. Беккерель, 1896 г.)

Как устроен атом?

1911 г. Э. Резерфорд

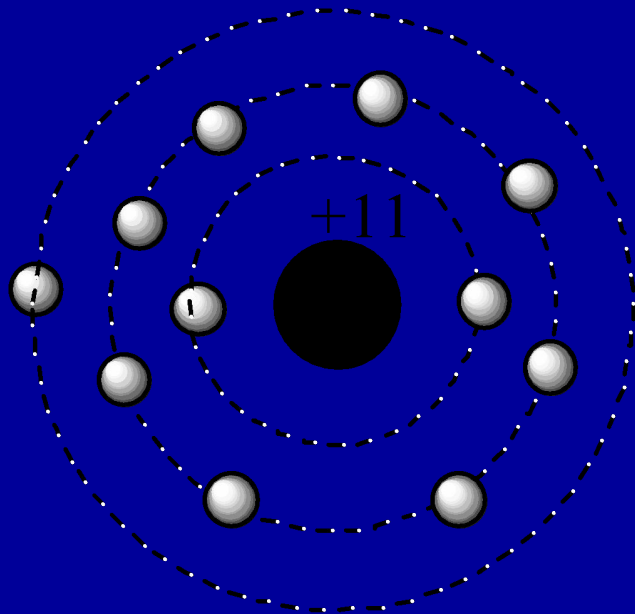


Подобную модель называют ядерной или планетарной.

Электрон (в 1867 раз легче ядра, $v = 10^8$ м/с)

Ядро ($1,67 \cdot 10^{-27}$ кг)

В 1913 г Нильс Бор (Дания) предположил, что электрон движется не по любым, а лишь по строго определённым («разрешённым», «стационарным») орбитам, при этом не излучая и не поглощая энергии. Излучение происходит при перескоке с одной стационарной орбиты на другую порциями - квантами.

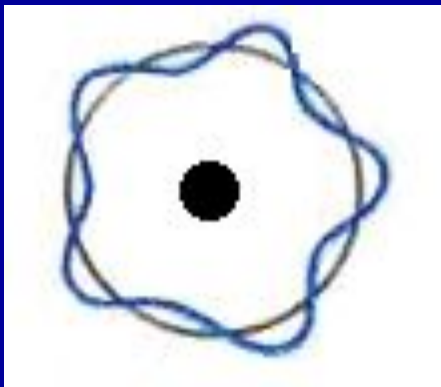


В 1924 г французский учёный *Луи де Бройль* высказал предположение о двойственной природе материальных частиц, в частности электрона.

В 1926 г *Э. Шредингер*

теорию движения микрочастиц —
квантовая (волновую) механику

создание **современной квантово-механической модели строения атома.**



Эта модель не наглядна !
(очень условное изображение)

$$\lambda = 10^{-8} \text{ см}$$

1. Электрон в атоме можно рассматривать как частицу, которая при движении проявляет волновые свойства. Т.е. нельзя описать движение электрона в атоме определенной траекторией (орбитой).

2. Электрон в атоме может находиться в любой точке пространства вокруг ядра, однако вероятность его пребывания в разных местах атомного пространства различна.

**...электронным облаком.
... атомной орбиталью (АО)
(или электронной плотностью).**

Термин "орбита" (из модели Бора) в волновой модели теперь полностью уступил место термину "орбиталь". Орбиталь имеет чисто вероятностный смысл и её просят не путать с орбитой, т.е. траекторией движения электрона.

«Неужели действительно были такие идиоты, которые думали, что электрон вращается по орбите?»

Н. Бор

Э. Шредингер рассматривая волновое поведение движущегося электрона в атоме применил математический аппарат, описывающий движение волны в трехмерном пространстве - **уравнение Шредингера**.

Решение этого уравнения, т.е. математическое описание орбитали (указание **трех** пространственных координат), возможно лишь при определенных значениях набора **трех** целых чисел n , l , m_l , которые называют **квантовыми**.

Комбинация чисел n , l , и m_l не одна, поэтому и решений уравнения Шредингера тоже несколько. Т.о, квантовые числа n , l , и m_l (точнее их приемлемые комбинации) определяют геометрические особенности электронной плотности (АО).

Уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + U\psi = E\psi$$

Очень сложный математический аппарат!

Важным следствием теории квантовой механики является то, что вся совокупность сложных движений электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

Характеристика энергии электрона и пространственное распределение вероятности нахождения его в атоме системой квантовых чисел.

Главное квантовое число n – определяет...

Характеризует..

Принимает целочисленные значения от 1 до ∞ .

Чем $\uparrow n$, тем \uparrow энергией обладает электрон, и тем слабее он связан с ядром.....

...можно говорить о существовании в атоме *энергетических уровней* (электронных слоев или оболочек), отвечающих определенным значениям *главного квантового числа - n* .

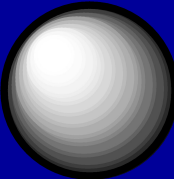

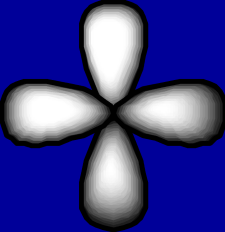
n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического слоя	К	L	M	N	O	P	Q

Побочное (орбитальное) квантовое число

l – определяет ...

Характеризует...

Принимает целочисленные знач. от 0 до $(n-1)$

l	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение подуровня	s	p	d	f	g
Форма орбитали				СЛОЖН.	СЛОЖН.

Число подуровней, на которые расщепляется энергетический уровень равно номеру уровня. Например,

n	l	Обозначение подуровня
1	0 (одно значение)	1s
2	0;1 (два)	2s; 2p
3	0;1;2 (три)	3s; 3p; 3d

Т.о., *энергетический подуровень* – это совокупность электронных состояний, характеризующихся определенным набором квантовых чисел n и l .

Магнитное квантовое число m_l –

определяет...

Характеризует..

Оно принимает все целочисленные значения от $-l$ до $+l$.

Например, при $l=0$ $m_l = 0$;

при $l=1$ $m_l = -1; 0; +1$;

при $l=2$ $m_l = -2; -1; 0; +1; +2$;

Любому значению l соответствует $(2l+1)$ возможных расположений электронного облака данного типа в пространстве.

Следовательно, можно сказать, что число значений m_l указывает на число орбиталей с данным значением l .

s -состоянию соответствует одна орбиталь,

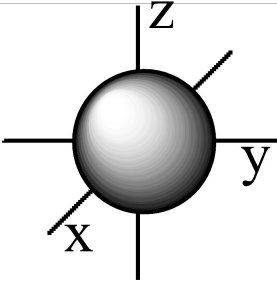
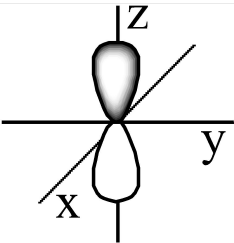
p -состоянию – три,

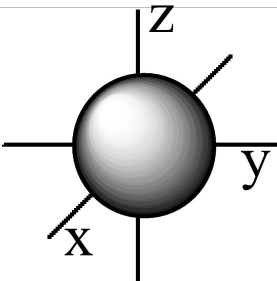
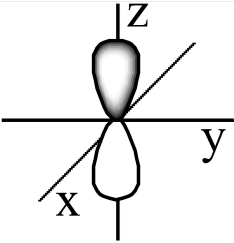
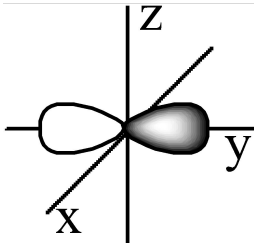
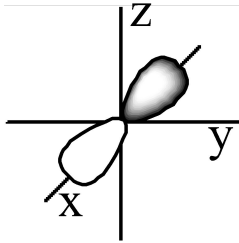
d -состоянию – пять,

f -состоянию – семь и т.д.

Число орбиталей на подуровне равно $(2l+1)$, а общее число орбиталей на энергетическом уровне равно n^2 .

Все орбитали, принадлежащие одному подуровню данного энергетического уровня, имеют одинаковую энергию в отсутствии магнитного поля (вырожденные).

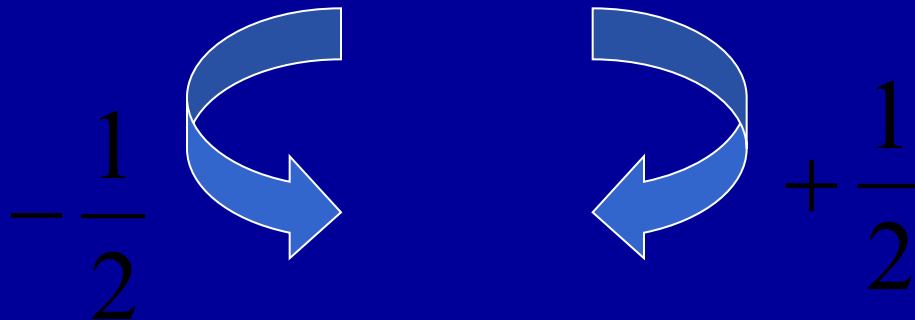
l	m_l	Число АО на подуровне = = $(2l+1)$	Направление в пространстве
0 (s)	0	<input type="checkbox"/>	
1 (p)	-1 0 +1	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
2 (d)	-2;-1; 0; +1;+2	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	сложные структуры
3 (f)	-3;-2;-1;0; +1;+2;+3	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	сложные структуры

l	m_l	Число АО на подуровне = $= (2l+1)$	Направление в пространстве
0 (s)	0	<input type="checkbox"/>	
1 (p)	-1 0 +1	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	  
2 (d)	-2;-1; 0; +1;+2	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	сложные структуры
3 (f)	-3;-2;-1;0; +1;+2;+3	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	сложные структуры

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями чисел n, l, m_l называется *атомной орбиталью*.

Спиновое квантовое число S .

характеризует собственный механический момент электрона, связанный с вращением его вокруг своей оси - по часовой стрелке и против часовой стрелки. Спиновое квантовое число может принимать, следовательно, только два значения и в квантовой механике они приняты такими: $s = +1/2$ и $s = -1/2$.



На самом деле ...

Общая характеристика состояния электрона в многоэлектронном атоме определяется **принципом Паули**: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

На одной орбитали могут находиться не более двух электронов, отличающихся друг от друга спинами. Максимальная емкость энергетического подуровня – $2(2+l)$ электронов, а уровня – $2n^2$.

Электронные конфигурации атомов

Это ...

- Принцип \min энергии

Этот принцип подтверждается двумя правилами

Клечковского:

1. С ростом атомного номера элемента электроны размещаются последовательно на орбиталях, характеризующихся возрастанием суммы главного и орбитального квантовых чисел - $(n+l)$.
2. При одинаковых значениях этой суммы раньше заполняется орбиталь с меньшим значением n

Может быть заполнение электронами энергетических уровней и подуровней идет в следующем порядке:

...3s	3p	3d	4s	4p...
(3+0)	(3+1)	(3+2)	(4+0)	(4+1)
3	4	5	4	5

применяем второе правило К.

...3s 3p 4s 3d 4p...



Увеличение E

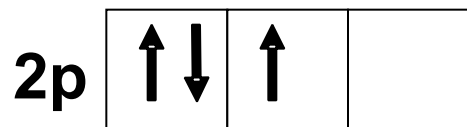
Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней:



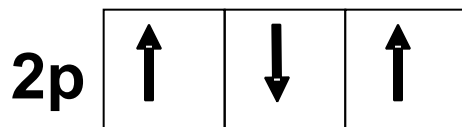
Не вдаваясь в детали:



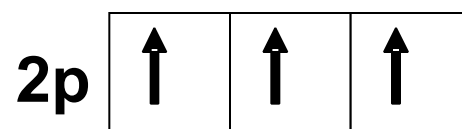
При наличии однотипных орбиталей их заполнение происходит в соответствии с правилом Хунда: в пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным. Например,



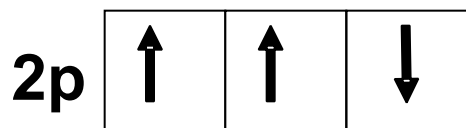
$$\frac{1}{2} + \underset{\text{и}}{\overset{\text{ж}}{3}} - \frac{1}{2} \underset{\text{ш}}{\overset{\text{ц}}{4}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$



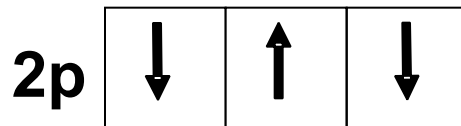
$$\frac{1}{2} + \underset{\text{и}}{\overset{\text{ж}}{3}} - \frac{1}{2} \underset{\text{ш}}{\overset{\text{ц}}{4}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$



$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$



$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \underset{\text{и}}{\overset{\text{ж}}{3}} - \frac{1}{2} \underset{\text{ш}}{\overset{\text{ц}}{4}} = \frac{1}{2}$$



$$\underset{\text{и}}{\overset{\text{ж}}{3}} - \frac{1}{2} \underset{\text{ш}}{\overset{\text{ц}}{4}} + \frac{1}{2} + \underset{\text{и}}{\overset{\text{ж}}{3}} - \frac{1}{2} \underset{\text{ш}}{\overset{\text{ц}}{4}} = -\frac{1}{2}$$

↑
max
суммарный
спин

«Проскок» электрона»

Установлено, что у d-орбиталей особо устойчивыми конфигурациями являются d^5 и d^{10} , а у f-орбиталей f^7 и f^{14} . В связи с этим в основном состоянии атома наблюдается проскок электрона с ns-подуровня на $(n-1)d$ -подуровень:

$Cr : \dots 3d^4 4s^2$ – неправильно

$Cr : \dots 3d^5 4s^1$ – правильно

Периодический закон Д.И. Менделеева.

Открыт в 1869 г. великим русским ученым Д.М. Менделеевым.

“Свойства элементов и свойства образуемых ими простых и сложных соединений стоят в периодической зависимости от их атомного веса”.

Это определение немного ошибочно.

Современная формулировка ПЗ гласит: **Свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда атомных ядер в результате периодического повторения электронных конфигураций внешнего энергетического уровня.**

Периодом в ПС называется -...

...от ns^1 до ns^2p^6 (кроме первого периода).

Элементы –аналоги, т.е. расположенные в одной подгруппе ПС, имеют одинаковое строение внешних электронных оболочек атомов при различных значениях n и поэтому проявляют сходные химические свойства.

Периодически меняющиеся свойства атомов

1. Атомные и ионные радиусы
2. Энергия ионизации
3. Сродство к электрону
4. Электроотрицательность

Абсолютные атомные радиусы...

эффективные атомные радиусы, кот.
Рассчитывают...



при этом в группах А
такое увеличение
происходит в большей
степени, чем в группах В.

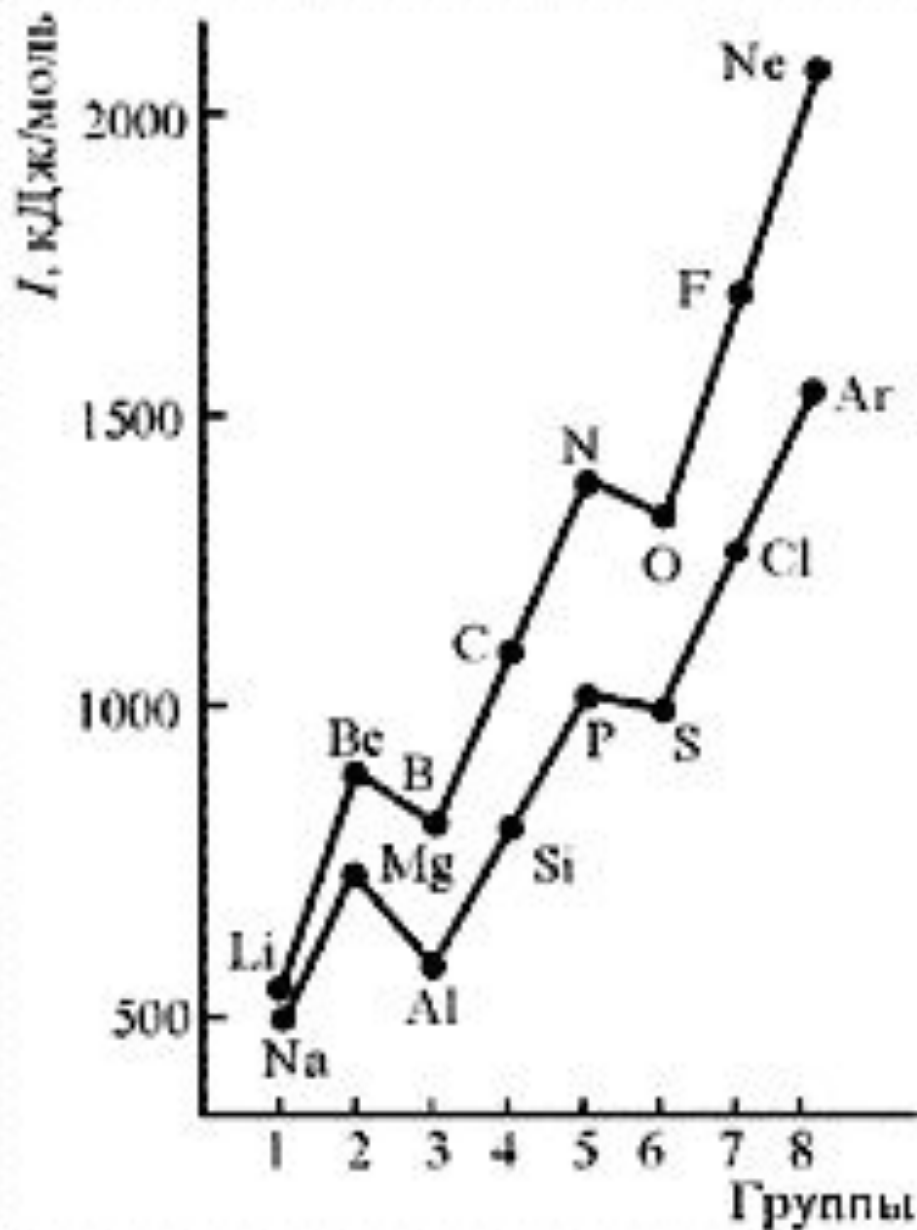
2. Энергия ионизации ($E_{\text{ион}}$)

[кДж/моль] или [эВ/атом] (1эВ/атом = 100 кДж/моль.)

– ЭТО ...



Характер изменения в периодах одинаков:



Энергии ионизации атомов элементов 2-го и 3-го периодов

Увеличивается
немонотонно

уменьшение

Энергии ионизации элементов II-го и III-го периодов

I , кДж/моль

2000

1500

1000

500

0

1

2

3

4

5

6

7

8

Li

Na

Be

Mg

B

Al

C

Si

N

P

O

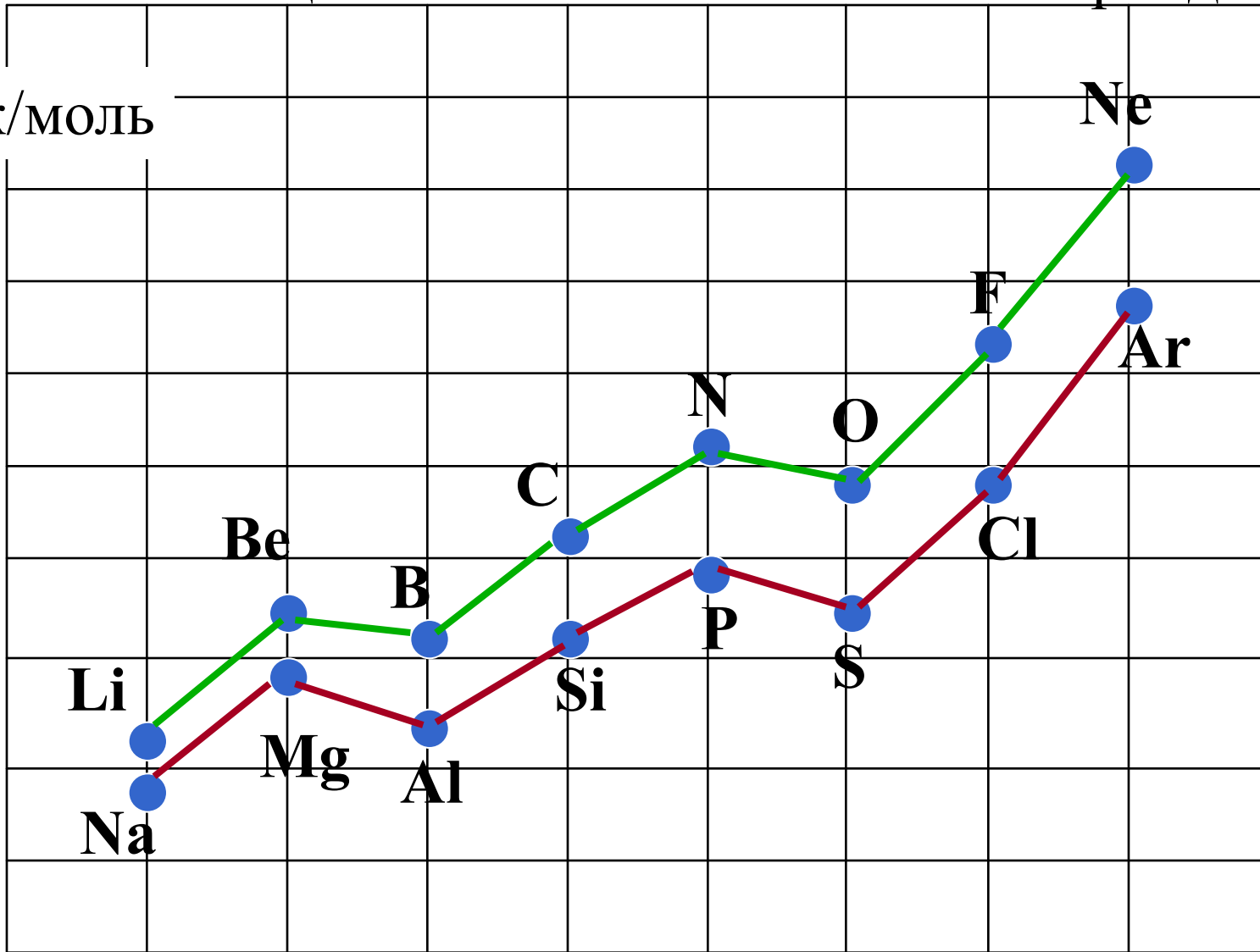
S

F

Cl

Ne

Ar



Анализ изменения ПИ позволяет сделать некоторые выводы:

1. В периодах ПИ \uparrow , что вызвано сжатием электронной оболочки вследствие увеличения эфф. заряда ядра.
2. Неравномерность в изменении ПИ
...ПИ (В $2s^2 2p^1$) $<$ ПИ (Ве $2s^2$) и
ПИ (О $2s^2 2p^4$) $<$ ПИ (N $2s^2 2p^3$)
3. Атомы щелочных Me (ns^1) имеют самые низкие ПИ
4. Атомы благородных газов ($ns^2 np^6$) имеют max ПИ

2. Сродство к электрону ($E_{\text{ср.}}$)
[кДж/моль] или [эВ/атом] - ЭТО ...

$$Y + \overset{\circ}{a}^- = Y^- \pm \overset{\circ}{A}_{\tilde{n}\delta}.$$

Характер изменения в периодах одинаков:

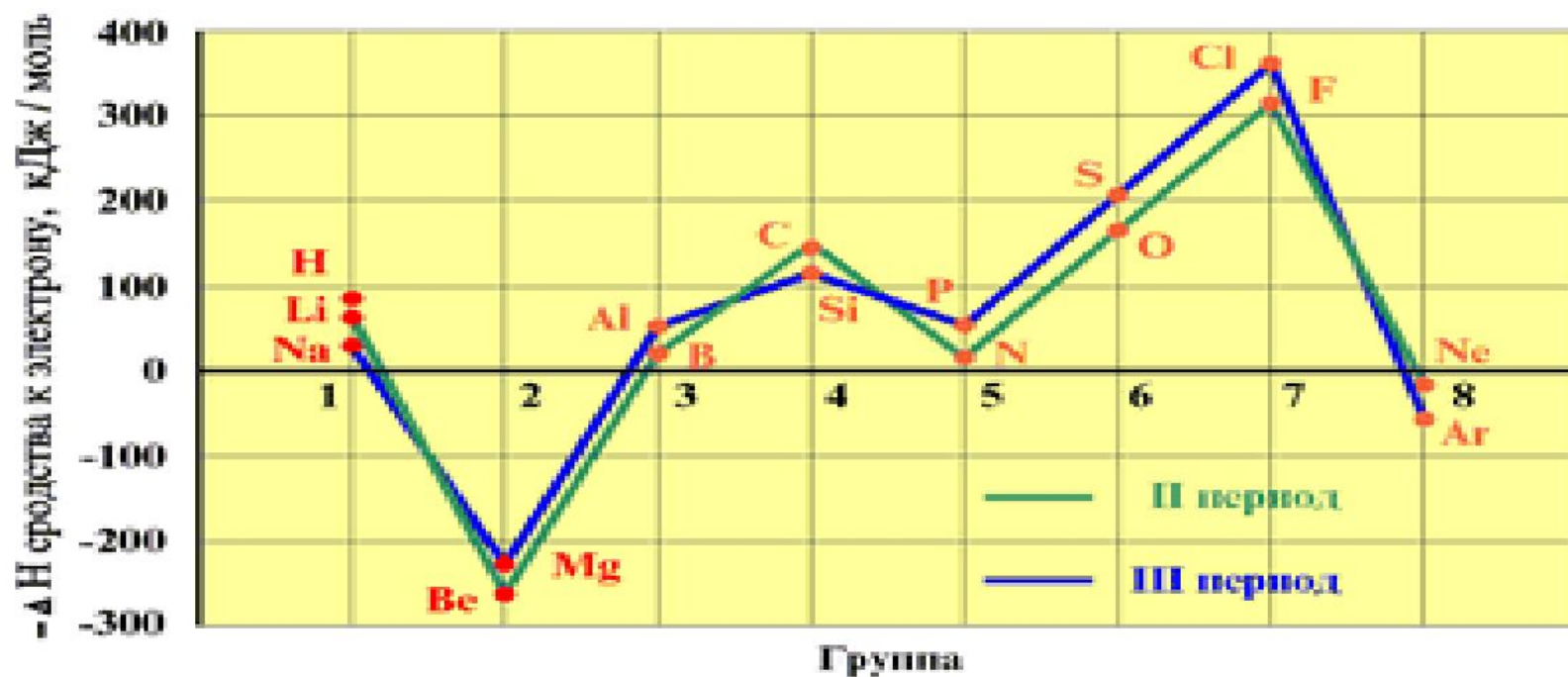
Сродство к электрону атомов элементов 2-го и 3-го периодов



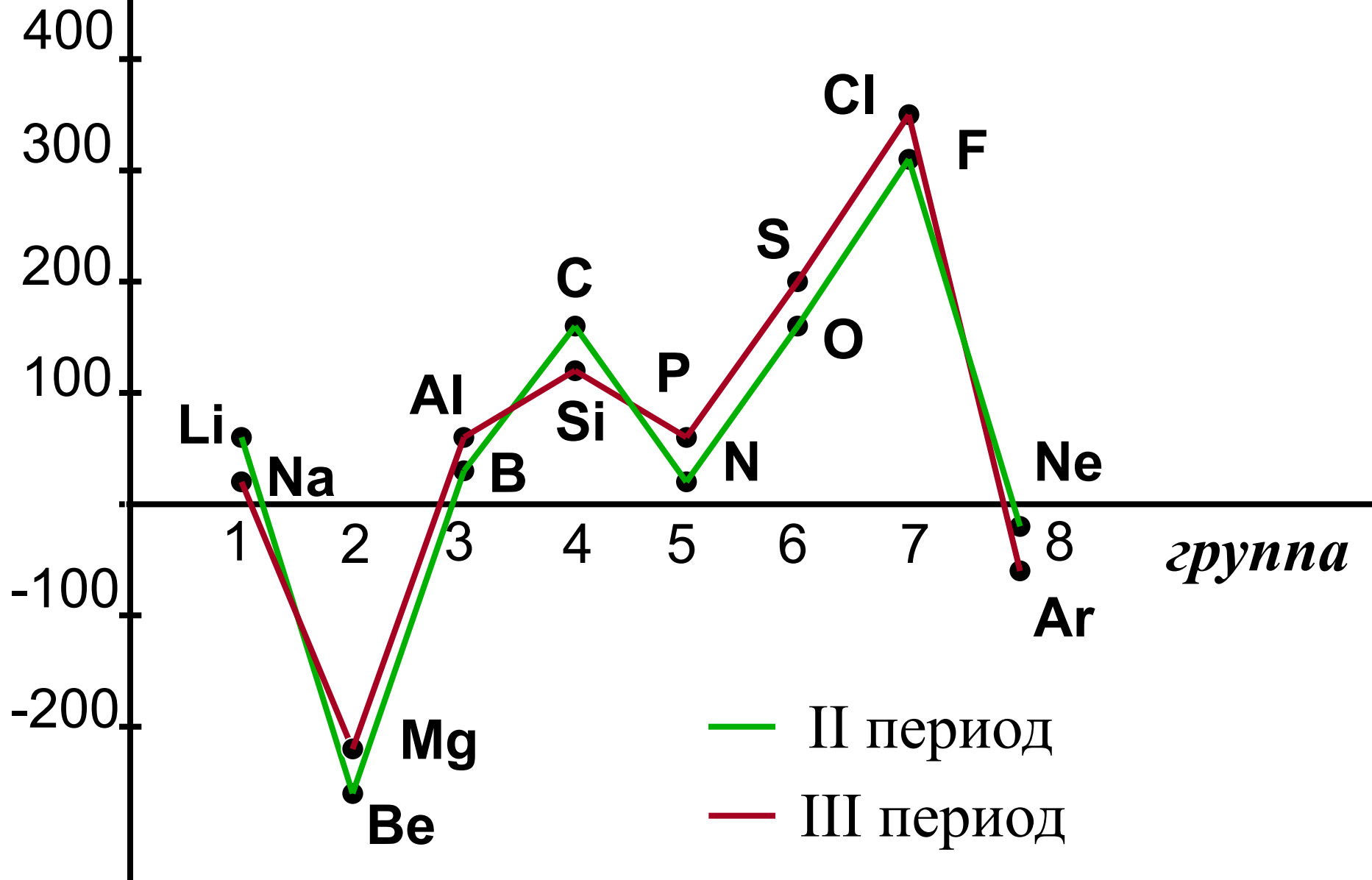
РНИО Росучприбор
Южно-Уральский государственный университет

кафедра
ХИМИИ

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ II И III ПЕРИОДОВ



E_{cp} , кДж/моль



Анализ изменения СЭ позволяет сделать
некоторые выводы:

1. Min (отрицательное) СЭ наблюдается у атомов, имеющих завершённые ns^2 и ns^2np^6 подуровни.
2. Незначительно СЭ у атомов с конфигурацией np^3 (устойчивый наполовину заполненный подуровень)
3. Max СЭ обладают атомы 7(А) группы – ns^2np^5

3. Электроотрицательность (χ)

[кДж/моль] или [эВ/атом] – характеризует ...

$$\chi = \frac{1}{2} (A_{\text{ei}} + A_{\text{nd}})$$

$$\chi_{\text{Li}} = \frac{1}{2} (500 + 60) = 280 \text{ кДж/моль}$$

$$\chi_{\text{F}} = \frac{1}{2} (1700 + 310) = 1005 \text{ кДж/моль}$$

По Полингу χ_{Li} условно принята за 1, тогда $\chi_{\text{F}} = 1005 / 280 = 3,6$. Т.о. получается безразмерная величина - **относительная электроотрицательность (ОЭО)**.

ОЭО элементов по Л.Полингу

Группа								
Период	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1	(H)						H 2,1	He
2	Li 1,0	Be 1,6	B 2,1	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
3	Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0	Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,4	Br 2,8	Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,5	Xe

уменьшение

увеличение