

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».

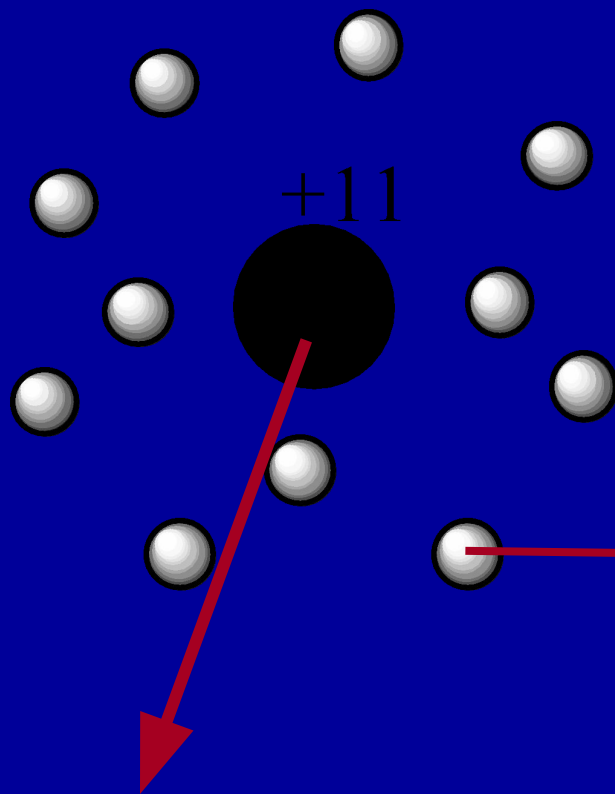
~1900 г

**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

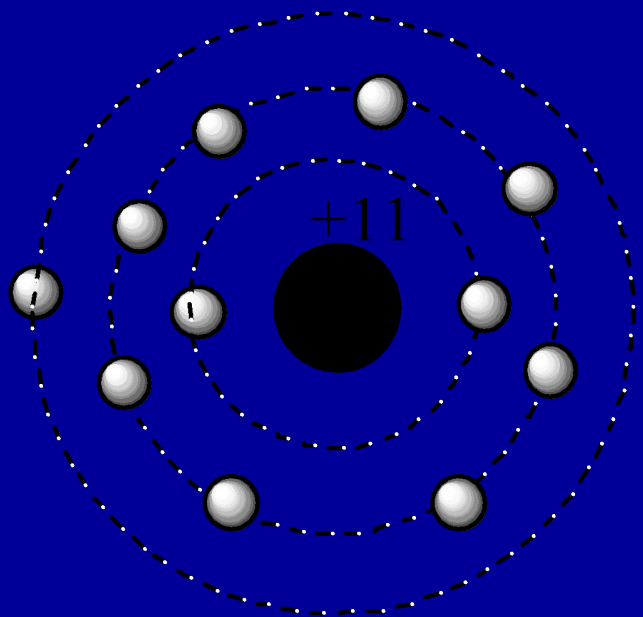


Подобную модель называют ядерной или планетарной.

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.

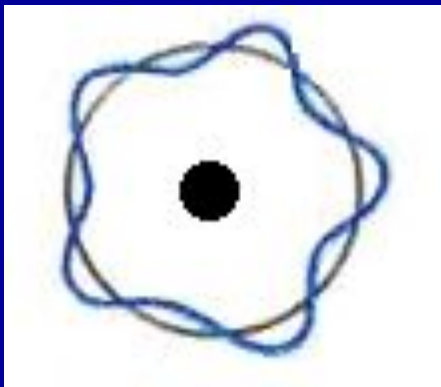


В 1924 г французский учёный *Луи де Бройль* высказал предположение о двойственной природе материальных частиц, в частности электрона.

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  $\infty$ .

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 -  $n$* .

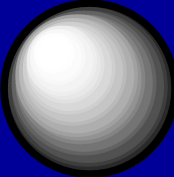

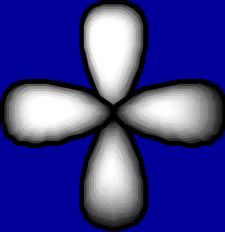
$n$	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического слоя	К	L	M	N	O	P	Q

# 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,

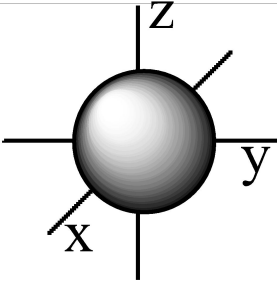
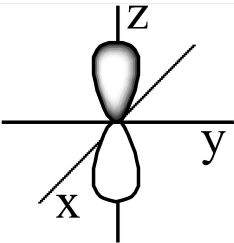
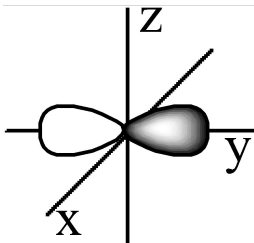
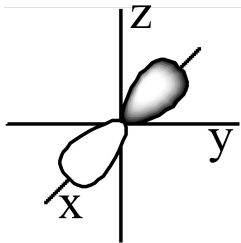
$p$ -состоянию – три,

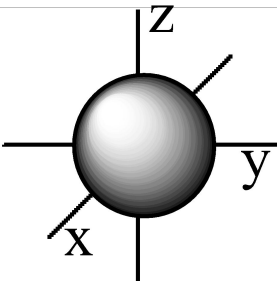
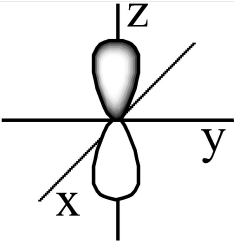
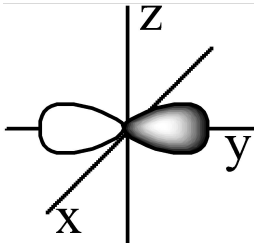
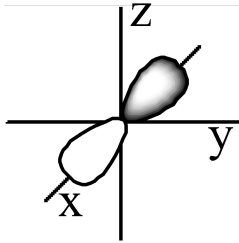
$d$ -состоянию – пять,

$f$ -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).

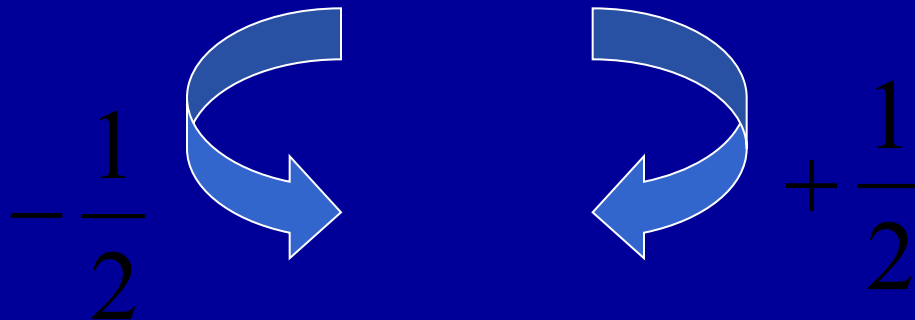
$l$	$m_l$	Число АО на подуровне = = $(2l+1)$	Направление в пространстве
<b>0</b> <b>(s)</b>	<b>0</b>	<input type="checkbox"/>	
<b>1</b> <b>(p)</b>	<b>-1</b> <b>0</b> <b>+1</b>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	  
<b>2</b> <b>(d)</b>	<b>-2;-1; 0;</b> <b>+1;+2</b>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



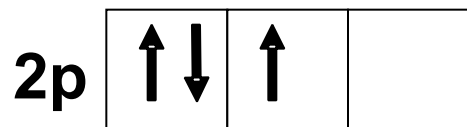
# Последовательность заполнения электронами уровней и подуровней:



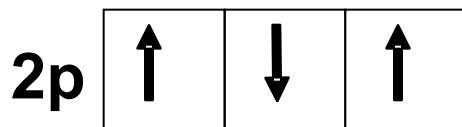
Не вдаваясь в детали:



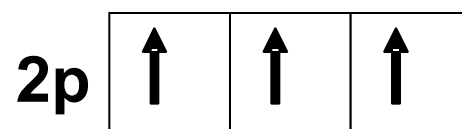
При наличии однотипных орбиталей их заполнение происходит в соответствии с правилом Хунда: в пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным. Например,



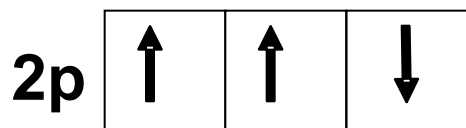
$$\frac{1}{2} + \underset{\text{и}}{\overset{\text{ж}}{3}} - \frac{1}{2} \underset{\text{ш}}{\overset{\text{ц}}{4}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$



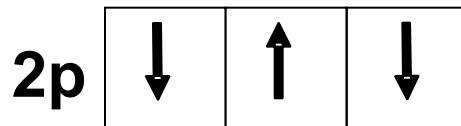
$$\frac{1}{2} + \underset{\text{и}}{\overset{\text{ж}}{3}} - \frac{1}{2} \underset{\text{ш}}{\overset{\text{ц}}{4}} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$



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



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



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

↑  
**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 ( $E_{\text{ион}}$ )

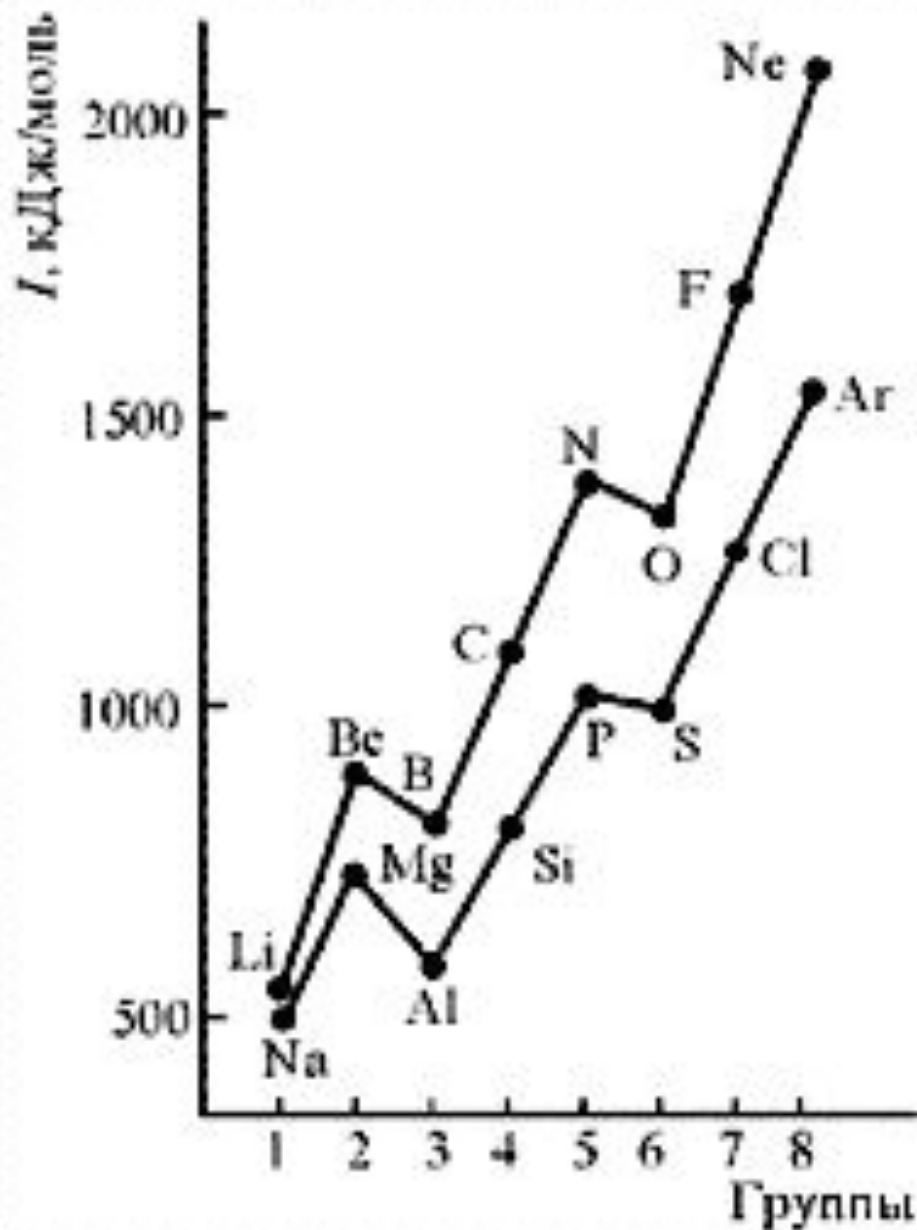
[кДж/моль] или [эВ/атом] (1эВ/атом = 100 кДж/моль.)

– 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 ...*

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

Характер изменения в периодах одинаков:

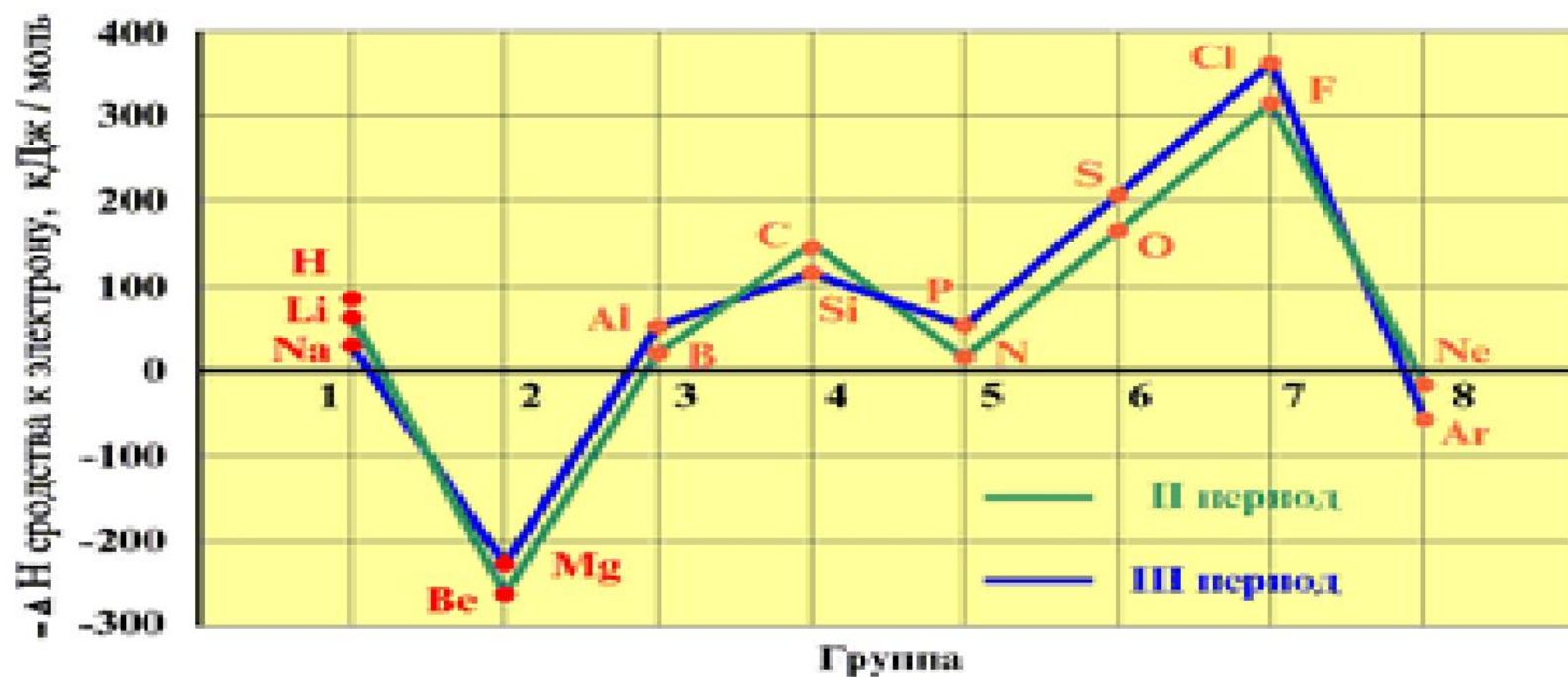
# Сродство к электрону атомов элементов 2-го и 3-го периодов



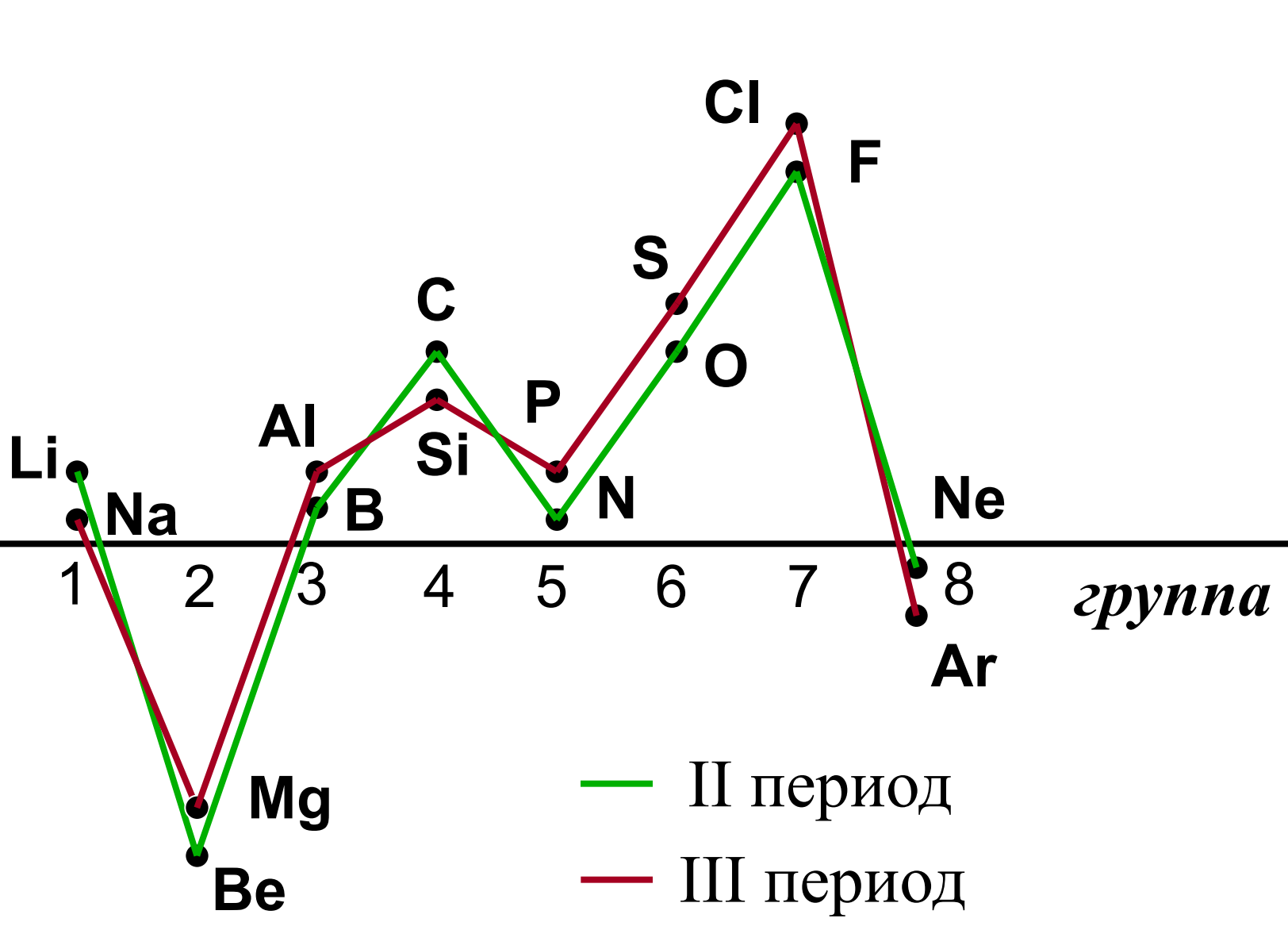
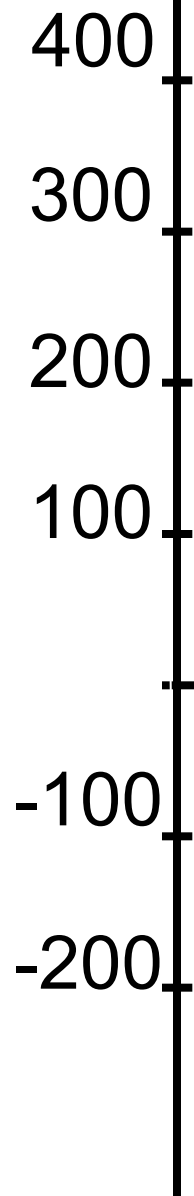
РНИО Росучприбор  
Южно-Уральский государственный университет

кафедра  
ХИМИИ

## СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ II И III ПЕРИОДОВ



$E_{cp}$ , кДж/моль



Li

Na

Al

B

C

Si

P

N

S

O

Cl

F

Ne

Ar

группа

— II период

— III период

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 ( $\chi$ )

[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  $\chi_{\text{Li}}$  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