

ТЕМА: ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА. СТРОЕНИЕ АТОМА.

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с основными положениями квантовой механики. Уметь использовать правила и принцип для составления электронных конфигураций атомов. Уметь прогнозировать валентность атомов элементов.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Основные положения квантовой механики. Понятие о волновой функции, электронном облаке и атомной орбитали.
2. Уравнения Де-Бройля, Шредингера и принцип неопределенности Гейзенберга. Квантово-механическая модель атома.
3. Характеристики энергетического состояния электрона в системе квантовых чисел.
4. Принцип Паули, принцип минимума энергии и правило Гунда. Их использование для объяснения последовательности заполнения электронных оболочек атома.

В основе атомно-молекулярной теории строения вещества лежит представление о возможности разделения физического тела на малые части, каждая из которых сохраняет химические свойства тела. Эти части были названы молекулами.

Предполагалось, что молекулы сложного состава можно разделить на части, называемые атомами. Атомы в химических реакциях не изменяются. Если допустить существование движущихся атомов и молекул, то можно объяснить многие наблюдаемые на опыте свойства физических тел. При этом считалось, что опытные факты можно истолковать, считая атомы и молекулы точечными телами. Однако в конце XIX – начале XX в. были открыты

явления, заставляющие сделать предположение о сложности строения атомов и молекул.

Изучение прохождения электрического тока через газы и растворы позволило обнаружить одну из составных частей атома и молекулы – электрон.

При изучении прохождения электрического тока через растворы электролита были открыты законы электролиза и введено представление о существовании положительного и отрицательного заряженных атомов или групп атомов – катионов и анионов.

Эти факты привели к мысли о том, что атом можно представить как сложное образование, состоящее из электронов и области, несущей положительный заряд. Возник вопрос об относительном расположении электронов и положительно заряженной остальной части атома.

В. Томсон и Д. Д. Томсон предложили модель строения атома. Атом представляет положительно заряженный шар, в котором вкраплены отрицательно заряженные электроны.

В том же году японский физик Х. Нагаока предложил иную модель строения атома: атом имеет строение, напоминающее строение планеты Сатурн с её кольцами спутников. Основная часть атома - положительно заряженный шар, вокруг которого по кольцевым орбитам вращаются электроны.

Э. Резерфордом было изучено прохождение через фольгу дважды ионизированных атомов гелия – α -частиц. Оказалось, что область положительного заряда атома очень невелика по размерам, что противоречило модели В. Томсона и Д. Д. Томсона. Э. Резерфорд использовал планетарную модель Х. Нагаоки. Однако он предложил в отличие от Нагаоки, что масса атома почти целиком сосредоточена в области положительного заряда. Эта область была названа ядром атома. Ядерная модель атома предложена Э. Резерфордом в 1911 г. Но она не могла объяснить факта устойчивости атома: ведь согласно законам электродинамики электроны должны были бы излучать электромагнитные волны, теряя кинетическую энергию и уменьшая свою скорость, пока не упадут на ядро.

В дальнейшем изучение строения атома развивалось по двум направлениям – исследование атомного ядра и электронной оболочки атома. Первая количественная теория простейшего атома водорода была разработана Н. Бором в 1913г.

Н. Бор предложил модель атома водорода, исходя из гипотезы Резерфорда, дополненной новыми положениями:

1. Электрон может вращаться по определённым круговым орбитам, не излучая энергии.
2. Ближайшая к ядру орбита отвечает нормальному, наиболее устойчивому состоянию атома.
3. Поглощение и излучение атомом энергии происходят лишь при перескоке электрона с одной орбиты на другую.

§1. Начала волновой механики.

Открытия физики конца XIX - начала XX в. привели к выводу о том, что свет, который раньше рассматривался как пример волнового процесса, можно рассматривать как совокупность частиц (фотонов), обладающих механическими характеристиками движения – массой, энергией и импульсом. В 1900 г. М. Планком было предположено, что процесс излучения атомами световой энергии происходит не непрерывно, а порциями, квантами, величина которых зависит от частоты испускаемого света:

$$E = h \cdot \nu$$

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что масса тела связана с его энергией соотношением $E = mc^2$. Уравнения Планка и Эйнштейна дают возможность получить соотношение между массой фотона и длиной волны света, или частотой световых колебаний:

$$E = h\nu = mc^2 \quad \text{где} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, корпускулярно волновая природа присуща не только свету, но и любым другим микрочастицам. При этом длина волны, соответствующая данной частице:

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

В 1927 г. Девиссон и Джермер обнаружили, что при дифракции электронов на никеле возникает дифракционная картина, сходная с дифракцией света на кристаллической решетке. Это явление получило название дифракции электронов. Оно считается экспериментальным доказательством существования волн де Бройля или корпускулярно-волнового дуализма электронов.

В волновых свойствах электрона заложен один из принципов волновой механики.

Вторым является принцип неопределённости Гейзенберга (1925г.).

В механике наблюдение волнового процесса – периодического колебания сплошной среды – позволяет определить длину волны и скорость её распространения. Чем больше область пространства, в котором распространяется волна, тем точнее можно определить эти характеристики. Иначе обстоит дело при переходе к объектам микромира. Гейзенберг показал, что точное определение положения электрона на орбите и его скорость не могут быть зафиксированы. Произведение неопределённостей положения (Δx) и скорости (Δp) никогда не может быть меньше, чем h/m_e :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{m_e} \quad \text{или} \quad \Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Промежуток пространства, в котором вероятность нахождения электрона велика, называется **электронным облаком**.

А часть околоядерного пространства, которая охватывает около 90% электронного облака, называется **атомной орбиталью**.

Представление об атоме с определёнными орбитами заменяется в волновой механике представлением о вероятном нахождении электрона в той или иной части атома. Оценка этой вероятности производится при решении уравнения Шредингера, описывающего движение электрона.

Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств Шредингер в 1925 г. предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение выражение де Бройля ($\lambda = h/mv$), он получил новое уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой **волновой функцией** (ψ), соответствующей в этом уравнении амплитуде трёхмерного волнового процесса.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \nabla^2 \Psi + (E - U) \Psi = 0$$

E – полная энергия, U – потенциальная энергия электрона, $\nabla^2 \Psi$ – вторая производная волновой функции по осям x, y, z $\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$

Особенно важное значение для характеристики состояния электрона имеет волновая функция ψ . Подобно амплитуде любого волнового процесса, она может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина ψ^2 всегда положительна. Причем чем больше значение ψ^2 в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь своё действие, т.е. его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе.

Более точным будет следующее утверждение: **вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме ΔV выражается произведением $\psi^2 \Delta V$** . Таким образом, сама величина ψ^2 выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства.

§2. Квантовые числа

Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет решения не при любых, а только при определённых значениях энергии. Решением этого уравнения являются 3 квантовых числа (n, l, m).

Энергия электрона в реальном атоме квантована.

Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной **главного квантового числа n** , которое может принимать положительные целочисленные значения: 1, 2, 3, ... и т.д. Наименьшей

энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определённым значением главного квантового числа, принято называть **энергетическим уровнем** электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ на втором и т.д.

Главное квантовое число определяет и размеры электронного облака. Для энергетических уровней электрона в атоме (т.е. для электронных слоёв или оболочек), соответствующих различным значениям n , были приняты следующие буквенные обозначения:

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Не только энергия электрона в атоме не может быть произвольной. Произвольной не может быть и форма электронного облака. Она определяется **орбитальным (побочное) квантовым числом l** , которое может принимать значения **от 0 до $(n - 1)$** , где n – главное квантовое число. Различным значениям n отвечает разное число возможных значений l . Так, при $n = 1$ возможно только одно значение орбитального квантового числа $l = 0$, при $n = 2$ l может быть равно 0, 1, при $n = 3$ возможны значения $l = 0, 1, 2$.

Состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть **энергетическими подуровнями** электрона в атоме. Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f

Из уравнения Шредингера также следует, что и ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной: она определяется значением третьего, так называемого **магнитного (азимутального) квантового числа m** .

Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения, как положительные, так и отрицательные, в пределах от $+l$ до $-l$ через нуль. Так, для s-подуровня ($l = 0$) возможно только одно значение $m = 0$; для p-электронов ($l = 1$) возможны $m = 1, 0, -1$; при $l = 2$ (d-подуровень) возможны пять различных значений $m = 2, 1, 0, -1, -2$.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определёнными значениями квантовых чисел n, l, m , т.е. определёнными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название атомной электронной орбитали.

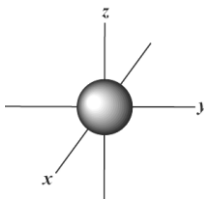
Электронные подоболочки обозначают по типам соответствующих им линий в атомных спектрах:

- s-подоболочка названа по «резкой» s-линии – sharp;
- p-подоболочка названа по «главной» p-линии – principal;
- d-подоболочка названа по «диффузной» d-линии – diffuse;

f-подоболочка названа по «фундаментальной» f-линии – fundamental.

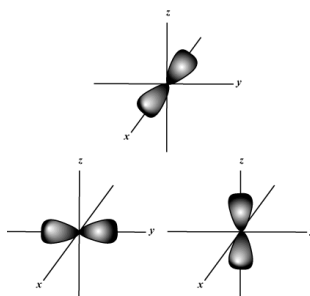
Поскольку s – состоянию соответствует единственное значение магнитного квантового числа ($m=0$), то любые возможные расположения s-электронного облака в пространстве идентичны (рисунок 1).

Рисунок 1



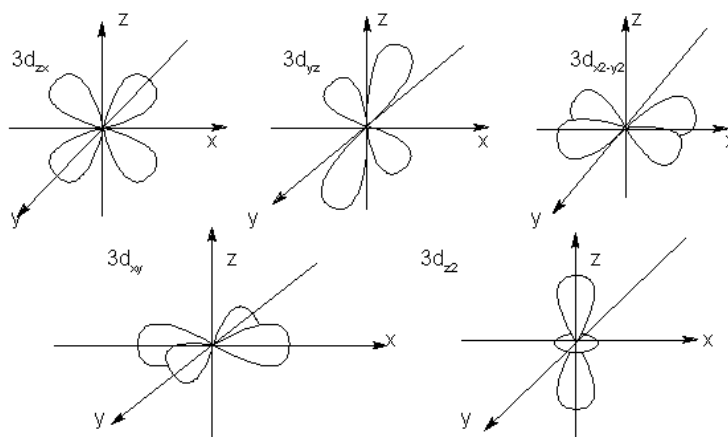
Электронные облака, отвечающие p-орбиталям ($l = 1$), могут характеризоваться тремя различными значениями m : в соответствии с этим они могут располагаться в пространстве тремя способами. При этом три p-электронных облака ориентированы во взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления осей (p_x , p_y , p_z) (рисунок 2).

Рисунок 2



Для d-орбиталей ($l=2$) возможно уже пять значений магнитного числа m , соответственно, пять различных ориентаций в пространстве (рисунок 3).

Рисунок 3



Исследования атомных спектров привели к выводу, что, помимо квантовых чисел n , l , m , электрон характеризуется ещё одной квантовой величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Эта величина получила название **спинового квантового числа или просто спина**; спин обозначают буквой s . Спин электрона может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Четыре квантовых числа – n , l , m , s – полностью определяют состояние электрона в атоме.

§3. Принципы заполнения атомных орбиталей электронами

Число электронов в атоме химического элемента определяется зарядом ядра, который равен порядковому номеру этого элемента в периодической системе Д.И.Менделеева. Распределение электронов в атомах подчиняется трём основным принципам.

1. **Принцип минимума энергии.** Электроны в невозбуждённом атоме распределяются по энергетическим уровням и подуровням так, чтобы их суммарная энергия была минимальна. Энергия электрона в атоме в основном определяется главным и орбитальным квантовыми числами, поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма $(n+l)$ является наименьшей (правило В.М.Клечковского). В соответствии с этим в многоэлектронном атоме наблюдается следующая последовательность:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p$.

Эту последовательность можно представить в краткой форме:

$$E_{ns} < E_{(n-1)d} \approx E_{(n-2)f} < E_{np}$$

2. **Принцип Паули.** В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел.

3. **Правило Гунда.** В невозбуждённых атомах электроны в пределах данного подуровня занимают максимальное число свободных орбиталей, при этом суммарный спин максимален.

§4 Основные характеристики атомов элементов

1. **Радиус атома.** Размер атома не может быть определён точно, т.к. электронные орбитали атомов не имеют строго ограниченных контуров. Следовательно, речь может идти не об абсолютных размерах атомов, а только о размерах этих частиц в кристаллах и молекулах, т.е. об эффективных радиусах ($r_{ат}$). Эффективные радиусы атомов периодически изменяются в зависимости от заряда их ядра и числа электронов. В периоде с возрастанием заряда ядра атомные радиусы уменьшаются вследствие увеличения сил взаимодействия электронов и ядром. В группах атомные радиусы элементов, как правило, возрастают сверху вниз, т.к. увеличивается число электронных слоёв в атомах элементов.

Орбитальный радиус несвязанного атома рассчитывается квантово-химическими методами как расстояние от его ядра до максимума электронной плотности, относящегося к последней занятой электронной орбитали.

В группах для однотипных элементов при движении сверху вниз наблюдается закономерный рост орбитальных радиусов, что связано с увеличением числа электронных оболочек. В периодах при движении слева направо прослеживается, как правило, уменьшение орбитальных радиусов.

Отклонение от такого закономерного уменьшения орбитальных радиусов наблюдается, например, при переходе от Mg к Al и объясняется тем, что последний электрон в атоме Al уже занимает 3p-орбиталь, а это

способствует увеличению орбитального радиуса. Аналогичное возрастание орбитального радиуса атома по той же причине происходит и при переходе от Zn к Ga. Приводимые ниже радиусы связанных атомов (атомные, металлические) найдены путем деления пополам кратчайших межатомных расстояний в кристаллических структурах простых веществ с координационным числом 12. При других значениях координационные числа в соответствующие данные внесены необходимые поправки. Обратим внимание, что в кристалле радиус атома гелия намного больше аналогичного для атома водорода. Объяснить это можно, если принять во внимание запрет на перекрывание атомных орбиталей для атомов гелия и отсутствие такого запрета для атомов водорода.

2. **Энергия ионизации.** $E_{\text{и}}$ – это энергия отрыва электрона от атома элемента с образованием катиона: $\text{Э} - \bar{e} \rightarrow \text{Э}^+$ (кДж/моль). В периоде наибольшую $E_{\text{и}}$ имеют элементы IА группы (щелочные металлы), т.к. в атомах этих элементов на внешнем энергетическом уровне находится 1 электрон, который значительно удалён от ядра. Поэтому характерной особенностью щелочных металлов является склонность к отдаче электронов (металлические свойства). В пределах каждой группы А энергия ионизации уменьшается сверху вниз, что свидетельствует о большем взаимодействии между ядром и электронами. В группах Б (d-элементы), за исключением IIIБ, изменение энергии ионизации носит обратный характер – она увеличивается сверху вниз.

Различают первую, вторую, третью и т. д. энергии ионизации атома. **Первая энергия ионизации** – это минимальная энергия, необходимая для удаления первого электрона из основного состояния атома. **Вторая энергия ионизации** – минимальная энергия, необходимая для удаления второго электрона из основного состояния однозарядного катиона. Аналогично определяются **третья** и **последующие энергии ионизации атома**. Очевидно, что для удаления второго электрона необходимо затратить больше энергии, чем для удаления первого электрона. Этот факт объясняется тем, что второй электрон приходится удалять уже из однозарядного катиона.

Анализ первых энергий ионизации атомов показывает, что в целом наблюдается закономерность роста этих величин в периодической таблице при движении слева направо и снизу вверх. Имеются и объяснимые исключения. Например, энергия ионизации атома Be (0,90) выше аналогичной характеристики атома B (0,80). Этот факт легко объяснить, если принять во внимание, что третий электрон во втором электронном слое атома В помещается уже на 2*p*-орбиталь. Здесь сказывается взаимное отталкивание этого электрона и находящихся в предыдущем электронном подслое. Аналогичное исключение наблюдается и при переходе от Mg к Al.

3. **Энергия сродства к электрону.** $E_{\text{ср}}$ – это энергия присоединения электрона к электронейтральному атому элемента с образованием аниона: $\text{Э} + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$ (кДж/моль).

Она возрастает у элементов в пределах периода слева направо, достигая максимума у галогенов. У элементов группы А сверху вниз

наблюдается уменьшение энергии сродства вследствие существенного увеличения радиуса. У элементов группы Б наоборот.

Отрицательные значения сродства показывают, что для присоединения еще одного электрона к атому энергию необходимо затратить.

4. **Относительная электроотрицательность (ОЭО).** Это величина, характеризующая относительную способность атома элемента притягивать к себе общие электроны в молекуле. Используют различные количественные оценки электроотрицательности атома, например полусумму его сродства к электрону и потенциала ионизации (метод Малликена).

$$\text{Э.О} = \frac{E_{\text{и}} + E_{\text{ср}}}{2}$$

Существуют и другие подходы к определению электроотрицательности. Так, первой и наиболее известной является шкала Л.Полинга, полученная из термохимических данных и предложенная в 1932 г. За начало отсчета в этой шкале произвольно принята величина электроотрицательности наиболее электроотрицательного элемента фтора, $\chi(\text{F}) = 4,0$.

Электроотрицательность элементов периодической системы, как правило, последовательно возрастает слева направо в каждом периоде. В пределах каждой группы, за несколькими исключениями, электроотрицательность последовательно убывает сверху вниз. С помощью электроотрицательностей можно охарактеризовать химическую связь. Чем больше разница электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем больше степень ионности этой связи. Связи при разности электроотрицательностей атомов больше 2,1 могут считаться чисто ионными (по данным других научных источников, 50%-й ионности связи соответствует разность электроотрицательностей атомов, равная 1,7). Связи с меньшей разностью электроотрицательностей атомов относят к полярным ковалентным связям. Чем меньше разность электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем меньше степень ионности этой связи. Нулевая разность электроотрицательностей атомов указывает на отсутствие ионного характера у образованной ими связи, т. е. на ее сугубую ковалентность. Электроотрицательность атома, по-видимому, зависит и от степени его окисления.

Так, для трех оксидов хрома: Cr^{+2}O , $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$, Cr^{+6}O_3 — наблюдается изменение их характера от основного (CrO) через амфотерный (Cr_2O_3) до кислотного (CrO_3). Один и тот же элемент — хром — в CrO ведет себя как типичный металл, в Cr_2O_3 — как амфотерный металл, а в CrO_3 — как типичный неметалл. При составлении химических формул соединений следует учитывать, что более электроотрицательные элементы помещаются правее, например, H_2S , OF_2 , SiBr_2F_2 .