

Раздел 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. Атом. Строение атома

Атом. Наименьшая частица *химического элемента*, являющаяся носителем его химических свойств и способная к самостоятельному существованию. Представляет собой устойчивую электронейтральную систему, состоящую из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Составная часть *простых и сложных веществ*. Атом характеризуется *атомным номером, атомной массой, массовым числом*. Атомы одного химического элемента имеют одинаковый *заряд ядра*. *Атомные радиусы* в среднем достигают величины $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ нм.

Атомное ядро (ядро). Центральная положительно заряженная составная часть атома, в которой сосредоточена практически вся его масса. Состоит из нуклонов (протонов и нейтронов). Положительный заряд атомного ядра равен числу входящих в него протонов. Величина заряда атомного ядра — основа *периодического закона*, определяет *атомный* (порядковый) *номер* элемента в *периодической системе*. Атомное ядро занимает незначительную часть объема атома, его радиус около $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ нм.

Атомный номер. Порядковый номер элемента ($N_{\text{пор}}$) в периодической системе. Указывает заряд ядра его атомов (Z), число протонов в ядре ($N_{\text{п}}^{\text{п}}$), число электронов в атоме данного элемента ($N_{\text{е}}^{\text{е}}$).

$$N_{\text{пор}} = Z = N_{\text{п}}^{\text{п}} = N_{\text{е}}^{\text{е}}$$

Заряд ядра атома (Z). Положительный электрический заряд ядра (центральной части атома), численно равный количеству протонов в атоме и порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И. Менделеева $Z = N_{\text{п}}^{\text{п}} = N_{\text{пор}}$. Заряд ядра атома определяет принадлежность атома к определенному элементу.

Электрические заряды. Положительные или отрицательные заряды, которыми обладают частицы вещества (электроны, протоны, ядра атомов). Взаимодействие указанных частиц определяется наличием у них электрических зарядов, лежит в основе стабильности атомов элементов, определяет природу *химической связи*.

Элементарные частицы. Групповое название мельчайших объектов материи; составные части атомов вещества. Например, фотон, электрон. Во всех процессах элементарные частицы ведут себя как точечные частицы, размерами которых можно пренебречь. В этом их отличие от *фундаментальных частиц*.

Электрон. Устойчивая *элементарная частица*, входящая в состав атома. Характеризуется массой, равной $1/1837$ массы протона, отрицательным зарядом -1 ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), спином $1/2$, магнитным моментом. Различают внешние, внутренние, валентные, спаренные, неспаренные электроны.

Элементарный электрический заряд (e). Наименьший *электрический заряд*, которым обладает электрон (e^-) и протон (e^+); $e = \pm 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Нуклоны. Общее название для протонов и нейтронов, основных частиц, составляющих ядра атомов химических элементов.

Протон (${}^1_1\text{p}$) Стабильная *фундаментальная (элементарная) частица* с единичным положительным электрическим зарядом, массой покоя $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Одна из двух составных частиц ядра атома. (Исключение — ядро изотопа атома водорода (протия), состоящее из одного протона).

Число протонов в ядре атома определяет *заряд ядра* и *атомный* (порядковый) *номер* элемента в периодической системе. Масса протона примерно в 1837 раз больше массы электрона. Стабильность протона составляет $10^{30} - 10^{32}$ лет.

Нейтрон (${}^1_0\text{n}$) *Фундаментальная* электрически нейтральная *частица* со спином $1/2$ и массой покоя $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг. Часто нейтрон относят к элементарным частицам. Число нейтронов в ядре атома $N_{\text{н}}^{\text{н}}$ можно найти по разности:

$$N_{\text{н}}^{\text{н}} = A - N_{\text{п}}^{\text{п}} = A - Z$$

| Частица | Символ | Заряд | | Масса | |
|----------|------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|
| | | Кл | относительная единица | кг | а.е.м. |
| Протон | ${}^1_1\text{p}$ | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | +1 | $1,67 \cdot 10^{-27}$ | 1 |
| Нейтрон | ${}^1_0\text{n}$ | 0 | 0 | $1,67 \cdot 10^{-27}$ | 1 |
| Электрон | \bar{e} | $1,6 \cdot 10^{-19}$ | —1 | $9,1 \cdot 10^{-31}$ | 1/1837 |

Массовое число. Сумма числа протонов ($N({}_1^1p)$) и нейтронов ($N({}_0^1n)$) (нуклонов) в ядре атома конкретного элемента:

$$A = N({}_1^1p) + N({}_0^1n)$$

Обозначается цифрой вверху слева у символа химического элемента. Например, ^{16}O , ^{32}S . Используется для характеристики изотопов и радиоактивных элементов. Имеет целочисленные значения. Практически совпадает с атомной массой ($A \approx Ar$).



$$\text{протоны} - {}_1^1p \quad \text{нейтроны} - {}_0^1n$$

$$N({}_1^1p) + N({}_0^1n) = A$$

где $N({}_1^1p)$ — число протонов,

$N({}_0^1n)$ — число нейтронов

A — массовое число атома

$$N({}_1^1p) = Z, \quad N({}_0^1n) = A - N({}_1^1p),$$

$$A \approx Ar$$

Фундаментальные частицы. Групповое название легких и тяжелых частиц; составные части атомов; объекты материи, преобразующиеся в атомы элементов в процессе взаимодействия друг с другом, например, протон, нейтрон, мезон. В отличие от элементарных частиц, фундаментальные частицы имеют конечные размеры ($\sim 10^{-6}$ нм), что указывает на целесообразность их выделения в отдельную группу частиц, размерами которых при различного рода взаимодействиях нельзя пренебречь. В учебной литературе часто фундаментальные частицы включают в элементарные частицы.

Химические частицы (частицы). Суммарное название атомов, молекул, ионов, радикалов, ион-радикалов. Химические частицы могут иметь заряд, неспаренный электрон (электроны), либо то и другое одновременно. Различают *атомные и молекулярные* химические частицы.

Атомные химические частицы (атомные частицы). Частицы, состоящие из одного атома. Каждая атомная химическая частица представляет собой систему взаимодействующих *элементарных и фундаментальных частиц*, состоящую из ядра и электронов. Среди атомных химических частиц различают: *изолированные атомы, атомные ионы, атомные радикалы, атомные ион-радикалы*. Атомные химические частицы — исходный уровень химической организации материи.

| Атомные частицы | | | |
|---|-----------------------------------|---------------------------|--|
| Изолированный атом | Атомные радикалы | Атомные ионы | Атомные ион-радикалы |
| He, Ne нет заряда, нет некомпенсированных электронов | $\dot{\text{Cl}}, \dot{\text{H}}$ | Na^+, K^+ | $\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{2+}, \text{He}^+$ |

Молекулярные химические частицы (молекулярные частицы). Частицы, состоящие из двух и более атомов. Каждая молекулярная химическая частица представляет собой наименьшую совокупность химически связанных атомных частиц, способную к самостоятельному существованию и обладающую устойчивой структурой. Среди молекулярных химических частиц различают: молекулы, молекулярные ионы, молекулярные радикалы, молекулярные ион-радикалы.

| Молекулярные частицы | | | |
|---------------------------|--|-----------------------|--|
| Молекулы | Молекулярные ионы | Молекулярные радикалы | Молекулярные ион-радикалы |
| H_2, Cl_2 | $\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{NH}_4^+$ | O_2 | $\text{O}_2^-, \text{Cl}_2^+, \text{Cl}_2^-$ |

Изотопы. Разновидность атомов одного химического элемента с одинаковым зарядом ядра, но разными массовыми числами. Ядра изотопов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов. Изотопы занимают одно и то же место в периодической системе элементов. Обозначаются с указанием соответствующего массового числа после названия химического элемента или слева сверху символа элемента. Например: углерод— 12 или ^{12}C . Изотопы водорода имеют еще и индивидуальные названия: ^1H — протий, ^2H — дейтерий, ^3H — тритий. Атомные массы химических элементов, приводимые в периодической системе, являются средними арифметическими массовых чисел природных изотопов с учетом их массовой доли в природе. Различают стабильные и нестабильные (радиоактивные) изотопы. В природе встречаются стабильные и нестабильные изотопы. Они также могут быть получены искусственным путем с помощью ядерных реакций.

Стабильные изотопы. Изотопы, существующие в неизменном виде неопределенно долго. Например: протий, дейтерий. Из смеси стабильных изотопов состоят встречающиеся в природе элементы периодической системы. В настоящее время известно более 300 стабильных изотопов.

Нестабильные изотопы, радиоактивные изотопы. Самопроизвольно распадающиеся со временем изотопы. Например, периоды полураспада (τ) изотопов: $\tau(^3\text{H}) = 12,26$ года; $\tau(^{14}\text{C}) = 5680$ лет.

Изобары. Атомы разных химических элементов, имеющие суммарно одинаковое количество нейтронов и протонов, но разный заряд ядра и различные химические свойства. Например, ^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca .

Планетарная модель строения атома Резерфорда. Теория, согласно которой атом состоит из тяжелого положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него электронов. Электрон удерживается на орбите за счет равенства электростатических и центробежных сил. Из рис.3 видно, что стационарное состояние

достигается при равенстве центробежной силы $F_{\text{ц}} \left(\frac{mv^2}{r} \right)$ и силы электростатического притяжения $F_{\text{э}} \left(\frac{Ze^2}{r^2} \right)$:

$$\left(\frac{mv^2}{r} \right) = \left(\frac{Ze^2}{r^2} \right),$$

где Z — заряд ядра, m — масса электрона, e — заряд электрона, v — скорость электрона, r — радиус орбиты.

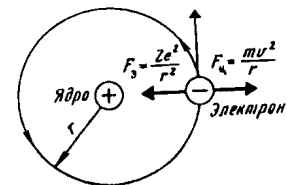


Рис.3. Модель строения атома (по Резерфорду)

Модель строения атома по Бору. Модель, предложенная датским физиком Н. Бором, основана на двух постулатах.

Первый постулат утверждает, что электрон вращается вокруг ядра только по определенным стационарным орбитам. Когда электрон находится на стационарной орбите, атом пребывает в устойчивом состоянии— не поглощает и не излучает энергию.

Согласно второму постулату атом излучает или поглощает энергию только при переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

2.2. Квантовое состояние электрона в атоме

Квантовая механика. Это раздел физики, который изучает состояние и движение объектов микромира (например, электрона), к которым нельзя применить классическую механику Ньютона.

Квантово-механическая теория содержит два основных положения.

1. Электрон имеет двойственную природу. Он обладает свойствами и частицы, и волны одновременно. Как частица электрон имеет массу и заряд, но движение электронов— это волновой процесс. Электронам свойственно явление дифракции (поток электронов огибает препятствие).

2. Положение электрона в атоме неопределенно. Это значит, что невозможно одновременно точно определить и скорость электрона, и его координаты в пространстве (принцип неопределенности).

Электронное облако. Моментальные положения электрона в любой части пространства вокруг ядра атома; облако вероятности нахождения электрона. Максимальная плотность электронного

облака соответствует наибольшей вероятности нахождения электрона в данной области пространства вокруг ядра. Например, для атома водорода нахождение электрона наиболее вероятно на расстоянии 0,053 нм от ядра. Это расстояние определяет радиус атома водорода (R) и его орбиталь.

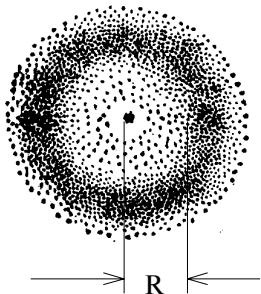


Рис.4. Электронное облако атома водорода

Электронная плотность. Плотность электронного облака, определяемая вероятностью нахождения электрона. На различных расстояниях от ядра электронная плотность различная.

Плотность вероятности. Одно из важнейших понятий теории вероятности. В квантовой химии — квадрат амплитуды волновой функции $|\Psi|^2$ или произведение функции Ψ на ее комплексно-сопряженную Ψ^* определяет вероятность нахождения электрона в данной точке пространства. Величина $\Psi\Psi^*dx dy dz$ равна вероятности нахождения электрона в объеме с ребрами $dx dy dz$. Значение $\int \Psi\Psi^*dx dy dz = 1$ указывает, что вероятность нахождения электрона во всем пространстве вокруг атомного ядра равна единице.

Орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, молекуле, химическом соединении, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел: главного, орбитального, магнитного.

Атомная орбиталь. Часть объема атома вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона наибольшая (превышает 90%). Вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства определяется плотностью вероятности. Атомная орбиталь характеризуется энергией, формой, размером, ориентацией в пространстве, симметрией. Эти характеристики определяют наборы квантовых чисел.

Соотношение де Бройля. Частице массой m , движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ :

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \text{ где } h — \text{постоянная Планка.}$$

Постоянная Планка h . Универсальная постоянная.

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Принцип неопределенности. Невозможно одновременно определить и скорость (или импульс $p = mv$) и положение микрочастицы (ее координаты). Математическое выражение принципа неопределенности имеет вид: $\Delta q \Delta v \geq h/m$, где произведение неопределенностей положения (Δq) и скорости (Δv) никогда не может быть меньше h/m .

Из принципа неопределенности следует, что чем точнее определены координаты частицы (чем меньше Δq), тем менее определенной становится величина ее скорости (больше Δv) и наоборот.

Для тяжелых частиц (микрочастиц) величина h/m очень мала, поэтому для них справедливы законы классической механики, согласно которым скорость и положение частицы могут быть точно определены одновременно.

Волновая функция Ψ . Квантово-механический метод описания движения электрона в атоме. Волновая функция Ψ в разных точках атомного пространства принимает разные значения:

$\Psi = \Psi(x, y, z)$, где x, y, z — координаты точки.

Ψ^2 — квадрат волновой функции — вероятность нахождения электрона в данной точке атомного пространства.

Вероятность нахождения электрона в элементе объема (dV) определяется величиной $\Psi^2 \cdot dV$.

Орбиталь — пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона. Строго говоря, орбиталь — понятие математическое, его смысл вытекает из волнового уравнения.

Волновое уравнение Шредингера. Уравнение Шредингера связывает волновую функцию Ψ с потенциальной энергией электрона (E_n) и его полной энергией E :

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

где $\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$ — сумма вторых производных

волновой функции Ψ по координатам x, y, z ; m — масса электрона; h — постоянная Планка.

Решения уравнения Шредингера возможны только при вполне определенных дискретных значениях энергии электрона.

Решением волнового уравнения являются различные волновые функции $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_n$, каждой из которых соответствует свое значение энергии: $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Таким образом, квантование энергии микросистемы вытекает из решения волнового уравнения. Волновая функция Ψ , которая является решением уравнения Шредингера, называется орбиталью.

Уравнение Шредингера для атома водорода. Точное решение уравнения Шредингера (из-за математических трудностей) возможно только для самого простого атома водорода. Волновое уравнение для атома водорода можно записать в виде:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0,$$

где e — заряд электрона, r — расстояние электрона от ядра. Уравнение Шредингера имеет бесконечное множество решений. Чтобы эти решения имели смысл, должны удовлетворяться следующие требования:

1. Функция Ψ должна быть однозначной (иметь только одно значение в каждой точке, т.е. однозначно определять вероятность нахождения электрона в данной точке).

2. Функция Ψ должна быть непрерывной и конечной (должна обращаться в нуль там, где электрон не может находиться. Ψ должна асимптотически приближаться к нулю при r , стремящемся к бесконечности).

3. Функция Ψ должна быть нормированной. Это условие математически выражается уравнением:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 d\mathbf{v}$$

и требует, чтобы вероятность нахождения электрона где-либо в пространстве была равна единице.

Эти три условия, налагаемые на функцию Ψ , эквивалентны постулатам Бора.

Квантовые числа. Целые или полуцелые ($\pm 1/2$) числа, описывающие разрешенные дискретные состояния атомов и молекул (атомные и молекулярные орбитали). Квантовые числа

характеризуют энергетическое состояние каждого электрона в атоме или в молекуле. Квантовая механика вводит для энергетической характеристики электронов набор четырех квантовых чисел: главное квантовое число (n), орбитальное квантовое число (l), магнитное квантовое число (m_l), спиновое квантовое число (m_s).

Главное квантовое число (n) характеризует энергетический уровень и определяет *размер электронного облака*, то есть среднее расстояние электрона от ядра; принимает целочисленные значения $1, 2, 3, \dots, 7, \dots, \infty$, которые соответствуют номеру энергетического уровня:



Наименьшую энергию имеют электроны первого уровня ($n = 1$); чем больше n , тем большую энергию имеют электроны.

Орбитальное квантовое число, побочное квантовое число (l) характеризует энергию энергетического подуровня и определяет форму электронного облака; принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Число энергетических подуровней на каждом уровне равно номеру энергетического уровня.

Например, $n = 1, l = 0$

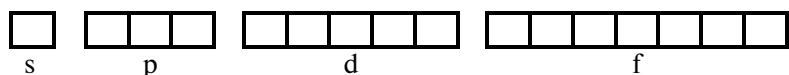
$n = 2, l = 0, 1$

Подуровни, имеющие определенные численные значения l , обозначают буквами:

$l = 0$ (s-подуровень), $l = 1$ (p-подуровень), $l = 2$ (d-подуровень).

Магнитное квантовое число (m_l). Квантовое число, характеризующее энергию электрона в атоме (энергию атомных орбиталей) и определяющее ориентацию электронного облака в пространстве относительно внешней силы. Связано с орбитальным моментом количества движения электрона, являющимся векторной величиной. При наложении на систему внешнего магнитного поля этот вектор может совпадать с направлением поля, иметь противоположное направление, а также занимать промежуточное положение по отношению внешнего поля. Количество проекций вектора орбитального момента количества движения на направление внешнего магнитного поля характеризует значения магнитного квантового числа. В зависимости от орбитального квантового числа магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. При заданном значении " l " число значений магнитного квантового числа равно $m_l = 2l + 1$. Число значений $2l + 1$ определяет число положений орбиталей одинаковой формы на подуровне, при $l = 1$ $m_l = 2 \cdot 1 + 1 = 3$, при $l = 2$ $m_l = 2 \cdot 2 + 1 = 5$.

Графическое изображение орбиталей в подуровнях s, p, d, f:



Орбитали с одинаковой энергией называются *вырожденными*.

Спиновое квантовое число (m_s). Квантовое число, характеризующее собственный момент количества движения электрона в атоме, молекуле, кристалле. Проекция спина на выбранную (магнитную) ось Н дает два значения $+1/2\hbar$ и $-1/2\hbar$, где:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h — \text{постоянная Планка.}$$

Обычно значения спинового квантового числа записывают $+1/2$ и $-1/2$, а на графических схемах электроны с разными значениями m_s обозначают стрелками: \uparrow либо \downarrow . Электроны одной атомной или молекулярной орбитали имеют противоположно направленные спины $\uparrow\downarrow$. Одинаковые значения спинового квантового числа электроны могут иметь лишь находясь на разных орбиталях: $\uparrow\uparrow\uparrow$ или $\downarrow\downarrow\downarrow$. Разность между двумя значениями спинового квантового числа, как и разность между двумя значениями других квантовых чисел, целочисленна:

$$+1/2 - (-1/2) = 1.$$

Спин (s). Собственный момент количества движения элементарной частицы, имеющей квантовую природу, и не связанный с перемещением частицы как целого. Измеряется в единицах постоянной Планка.

s-орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризуемое набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 1$, $l = 0$, $m_l = 0$.

p-орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризуемое набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 2$, $l = 1$, $m_l = 1, 0, -1$. В изолированном атоме p-орбитали трехкратно вырождены.

d-орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризуемое набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 3$, $l = 2$, $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$. В изолированном атоме d-орбиталь пятикратно вырождена. Пространственные формы ориентации электронных облаков s, p и d орбиталей представлены на рис. 5.

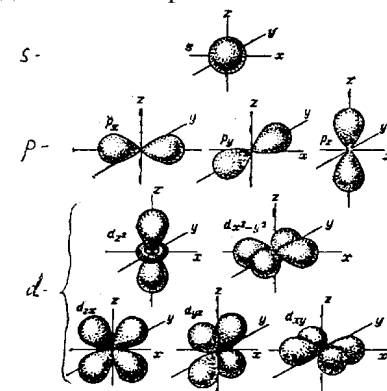


Рис. 5. Пространственные формы и ориентации электронных облаков s, p и d-орбиталей

f-орбиталь. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризуемое набором значений главного (n), орбитального (l) и магнитного (m_l) квантовых чисел: $n \geq 4$, $l = 3$, $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$. Пространственные формы электронных облаков, соответствующих f-орбиталям изображаются в виде сложных восьмилепестковых фигур.

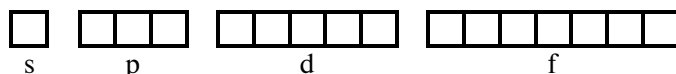
Принцип наименьшей энергии (минимума энергии). В устойчивом состоянии электроны находятся на наиболее низких энергетических уровнях и подуровнях.

Это означает, что каждый новый электрон попадает в атоме на самый низкий (по энергии) свободный подуровень.

Для многоэлектронного атома энергия орбиталей на уровнях и подуровнях изменяется следующим образом: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \dots$

Принцип наименьшей энергии— главный принцип, характеризующий энергетiku электронов в атоме и атома в целом, этот принцип справедлив и для молекул.

Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех *квантовых чисел*, т.е. каждый электрон в атоме имеет свой набор квантовых чисел, который полностью определяет *энергетическое состояние* электрона. В соответствии с принципом Паули на одной *атомной орбитали* может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Следовательно, для атомной s-орбитали максимальное число заполняющих ее электронов равно двум, для p-орбиталей— шести, для d-орбиталей— десяти, для f-орбиталей— четырнадцать:



Принцип Паули выполняется и для молекул.

Правило Хунда. При формировании электронного подуровня электроны заполняют максимальное число свободных орбиталей так, чтобы число неспаренных электронов было наибольшим.

Например, для атома азота на 2 p-подуровне согласно правилу Хунда три электрона разместятся следующим образом: $\uparrow\uparrow\uparrow$. В этом случае число *неспаренных электронов* и суммарное значение их спина, будет максимальным. Знак суммы при этом значения не имеет. Такое заполнение атомных орбиталей электронами соответствует *принципу наименьшей энергии*. Правило Хунда выполняется и при заполнении электронами *молекулярных орбиталей*.

Правила Клетковского.

1. Последовательное заполнение атомных орбиталей при увеличении заряда ядра происходит от орбиталей с меньшим

значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы. Например, для 3d-орбиталей ($n = 3, l = 2$) сумма ($n + l$) = 5, а для 4s-орбиталей ($n = 4, l = 0$) сумма ($n + l$) = 4. Значит, 4s-подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень 3d.

2. При одинаковых значениях ($n + l$) вначале происходит заполнение орбитали с наименьшим значением главного квантового числа. Например, для скандия -Sc- 3d- и 4p-орбитали имеют одинаковое значение ($n + l$): 3 + 2 (d) и 4 + 1 (p). Следовательно, вначале будет заполняться 3 d-орбиталь, затем— 4p-орбиталь.

Внешние электроны. Электроны, находящиеся на внешнем (последнем) энергетическом уровне атома (молекулы). Способны участвовать в образовании химической связи.

Внутренние электроны. Электроны, находящиеся на внутренних уровнях атома (молекулы). Как правило, не принимают участия в образовании химической связи.

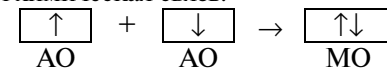
Валентные электроны. Электроны последних энергетических уровней. Валентные электроны имеют максимальную энергию и участвуют в образовании химической связи между атомами в молекулах.

В атомах элементов главных подгрупп (A) все валентные электроны находятся на *последнем* энергетическом уровне, и их число равно номеру группы.

В атомах элементов побочных подгрупп (B) на последнем энергетическом уровне находится *не более двух* электронов, остальные валентные электроны находятся на *предпоследнем* энергетическом уровне. Общее число валентных электронов также, как правило, равно номеру группы. Например, для атома кислорода валентные электроны— $2s^2 2p^4$, а для атома марганца— $3d^5 4s^2$.

Неспаренные электроны. Электроны, находящиеся на разноразмерных атомных (молекулярных) орбиталях. По отдельности могут иметь как параллельное, так и антипараллельное расположение спинов: $\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$.

При взаимодействии двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющих противоположное направление спинов, образуется химическая связь:



(АО— атомная орбиталь, МО— молекулярная орбиталь).

Спаренные электроны. Два электрона с противоположным направлением спина, находящиеся на одной атомной (молекулярной) орбитали или образующие химическую связь за счет создания общей электронной пары. Например, у атома кислорода на внешнем энергетическом уровне имеются два спаренных и два неспаренных р-электрона.

2.3. Энергетическое состояние электрона в атоме

Энергетическое состояние. Состояние, характеризующее энергию электрона, атома, молекулы, начального или конечного состояния химической системы.

Энергетическое состояние электрона в атоме. Состояние электрона в атоме, характеризующееся набором квантовых чисел, в основном главного и орбитального.

Энергетическая диаграмма атома. Схема последовательного расположения уровней энергии (атомных орбиталей) в атоме. На рис.6 дана расчетная схема относительного расположения орбиталей для атома водорода (а) и многоэлектронных атомов (б).

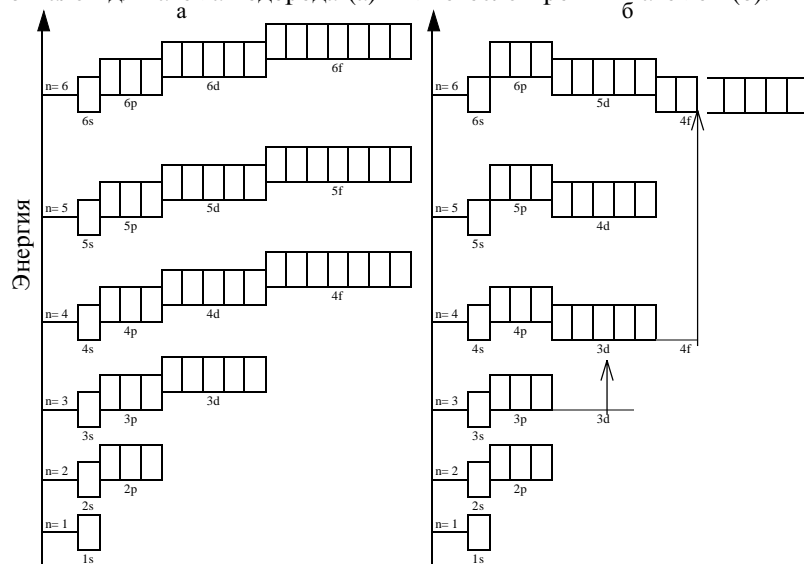


Рис.6. Схема относительного расположения орбиталей для атома водорода (а) и многоэлектронных атомов (б).

Основное и возбужденное состояние. Низшее и более высокое энергетические состояния электронов в атоме или молекуле. В первом случае говорят об основном (невозбужденном) состоянии атома или молекулы, во втором— о возбужденном. Пример перехода молекулы водорода из основного (невозбужденного) состояния (а) в возбужденное (б) под действием света показан на рис. 7.

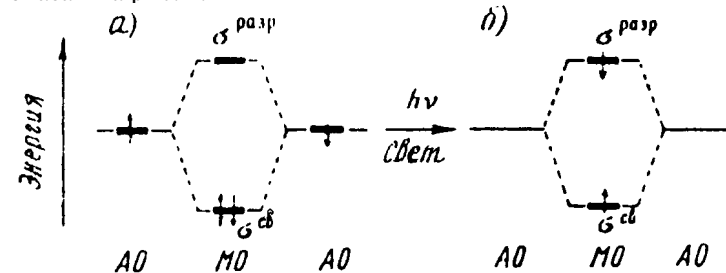


Рис.7. Переход молекулы водорода из основного состояния (а) в возбужденное (б) под действием света

Электронная оболочка. Совокупность электронов атома с одинаковым значением главного и одинаковым значением орбитального квантовых чисел. Определяется энергетическим подуровнем. Часто термин электронная оболочка используют для определения совокупности электронов атома с одинаковым значением только главного квантового числа.

Энергетический уровень. Уровень, занимаемый электроном в атоме в зависимости от энергии электрона. Энергетическое состояние электрона в атоме характеризуется значением главного квантового числа. Записывается 1, 2, 3 и т.д. Электроны одного энергетического уровня образуют электронный слой.

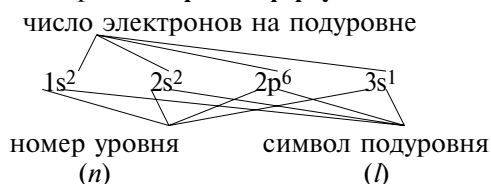
Электронный слой. Совокупность электронов атома с одинаковым значением главного квантового числа. Определяется энергетическим уровнем.

Энергетический подуровень. Энергетическое состояние электрона в атоме, характеризующееся значениями главного и орбитального квантовых чисел. Записывается 1s-, 2s-, 2p-, 3s-, 3p-, 3d- и т.д. Электрон, находящийся на s-подуровне называется s-электроном, на p-подуровне— p-электроном, на d-подуровне— d-электроном, на f-подуровне— f-электроном.

Застройка электронных оболочек атомов. Последовательность заполнения *атомных орбиталей*, учитывающая число электронов на них и значение спина. **Застройка электронных оболочек атомов** основана на: *принципе наименьшей энергии, принципе Паули, правиле Хунда*. При заполнении атомных орбиталей многоэлектронных атомов удобно также пользоваться *правилом Клечковского*.

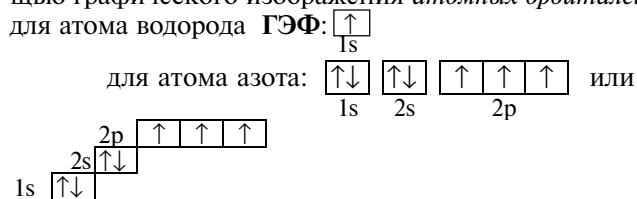
Электронная конфигурация. Распределение электронов в электронном слое (оболочке) атома по энергетическим уровням и подуровням (орбиталям). Обычно записывается для атомов элементов в основном (невозбужденном) состоянии.

Электронная формула — ЭФ. Форма записи распределения электронов в атомах элементов по энергетическим уровням и подуровням (запись *электронной конфигурации*). Число электронов на подуровне указывается цифрой вверху справа у буквенного обозначения подуровня. Запись **электронной формулы** начинается с низшего (первого) энергетического уровня. Например, для атома водорода электронная формула запишется $1s^1$. Это значит, что у атома водорода имеется один s-электрон, находящийся на первом уровне. Для атома натрия электронная формула запишется $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.



Из этой записи следует, что у атома натрия на первом энергетическом уровне находится два s-электрона, на втором — восемь электронов, из них два электрона на s-подуровне и шесть на p-подуровне, и один электрон на третьем энергетическом уровне на s-подуровне.

Графическая электронная формула — ГЭФ. Форма представления (записи) распределения электронов в атоме с помощью графического изображения *атомных орбиталей*. Например, для атома водорода ГЭФ:



2.4. Периодический закон. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Периодический закон Д.И. Менделеева. Фундаментальный закон естествознания, основной закон химии. Открыт русским химиком Д.И. Менделеевым в 1869 г.: “Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса”. Современная формулировка: “Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов”. Физический смысл периодического закона заключается в периодическом изменении свойств элементов в результате периодически возобновляющихся подобных электронных оболочек атомов при последовательном возрастании значений главного квантового числа.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Система классификации химических элементов, созданная Д.И. Менделеевым на основе открытого им периодического закона. Позволяет выявлять связи между химическими элементами, отражающие их сходство и различие. Основана на периодической зависимости физических и химических свойств элементов от заряда ядра их атома.

Периодическая таблица. Графическое представление периодической системы элементов (периодического закона). Состоит из периодов и групп (см. прил. 1).

Форма периодической системы элементов, форма периодической таблицы. Форма, определяемая записью элементов периода. Различают *короткую и длинную форму периодической таблицы*.

Короткая форма периодической таблицы. Форма периодической таблицы, при которой *большие периоды* записываются в *две строки*. При записи периодов в короткой форме образуются *главные и побочные подгруппы*.

Длинная форма периодической таблицы. Форма периодической таблицы, при которой *каждый период* записан в *одну строку*.

Внутренняя горизонтальная периодичность элементов. *Дополнительная периодичность в горизонтальном ряду периодической системы* элементов Д.И. Менделеева. Наблюдается для p-, d- и f-элементов.

Внутренняя горизонтальная периодичность элементов обусловлена двухэтапным заполнением электронами p-, d- и f- орбита-

лей. Первый этап заключается заполнением орбиталей электронами с одинаковым спином, второй — с противоположным значением спина.

Вторичная периодичность элементов. Немонотонное изменение свойств элементов и их соединений сверху вниз в одной группе периодической системы элементов. Вторичная периодичность элементов объясняется сжатием радиусов атома вследствие заполнения электронами глубинных d- и f-подуровней и экранирования ими ядра атома. Вторичная периодичность элементов проявляется, например, при рассмотрении зависимости суммы четырех потенциалов ионизации элементов IV группы от их порядкового номера (рис. 8). Вторичная периодичность элементов наблюдается также и для соединений одного элемента.

$(I_1 + I_2 + I_3 + I_4), \text{ эВ}$

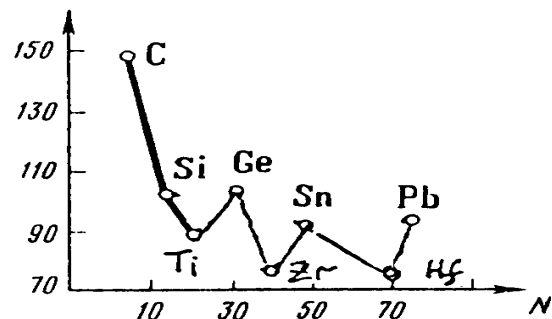


Рис. 8. Зависимость суммы четырех потенциалов ионизации элементов IV группы от порядкового номера

Период в периодической системе, период. Совокупность химических элементов, горизонтально и последовательно расположенных в периодической таблице элементов в порядке возрастания заряда ядра их атомов. Каждый период начинается щелочным металлом и завершается инертным газом. Исключение представляет первый период: он состоит из двух элементов — водорода и гелия. Периодическая таблица содержит 7 периодов: из них 1, 2, 3 называются **малыми (короткими)**, а 4, 5, 6, 7 — **большими (длинными)**. Последние периоды делятся на ряды при изображении таблицы в короткой форме. Началу периода соответствует начало заполнения элементами нового энергетического уровня в атомах.

Номер периода — порядковый номер периодов в периодической системе (периодической таблице). Номер периода соответствует **числу энергетических уровней в электронной оболочке атомов всех элементов данного периода**. Численно равен значению **главного квантового числа внешних электронов атомов элементов рассматриваемого периода**.

Малые периоды, короткие периоды. Общее название *первого, второго и третьего периодов* периодической системы элементов.

Большие периоды, длинные периоды. Общее название *четвертого, пятого, шестого и седьмого периодов* периодической системы элементов.

Вставная декада, декада. Совокупность десяти химических элементов одного периода, характеризующихся последовательным заполнением в их атомах одного **d-подуровня**; d-элементы одного периода. Например, в четвертом периоде это элементы: ${}_{21}\text{Sc} - {}_{30}\text{Zn}$; в пятом периоде: ${}_{39}\text{Y} - {}_{48}\text{Cd}$; в шестом периоде: ${}_{57}\text{La}, {}_{72}\text{Hf} - {}_{80}\text{Hg}$ и т.д.

Группа в периодической системе элементов. Совокупность химических элементов, расположенных в таблице Д.И. Менделеева вертикально и обладающих близкими свойствами. Группы обозначаются римскими цифрами I — VIII.

Подгруппа. Каждая группа подразделяется на **главную (A)** и **побочную (B)** подгруппу. Атомы элементов одной подгруппы на внешних энергетических уровнях имеют, как правило, одинаковое число электронов.

Главная подгруппа содержит элементы малых и больших периодов (металлы и неметаллы). Побочная подгруппа содержит элементы только больших периодов (только металлы).

Например, главную подгруппу 1 группы (A) составляют элементы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, а побочную подгруппу 1 группы (IB) составляют элементы Cu, Ag, Au.

Главную подгруппу VIII группы (VIIIA) образуют инертные газы: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а побочную подгруппу (VIIIB) — три триады: триада железа Fe, Co, Ni и их аналоги. Таким образом, в таблице общее число главных подгрупп — 8, побочных — 10. Часто подгруппу называют общим названием элементов или по первому составляющему ее элементу. Например, подгруппа галогенов, подгруппа щелочных металлов, подгруппа азота (азот, фосфор, мышьяк, сурьма), подгруппа кислорода (кислород, сера,

селен, теллур, полоний), подгруппа хрома (хром, молибден, вольфрам). Иногда термин подгруппа используется не в строгом смысле. Например, подгруппа алюминия, в которую не входит бор, подгруппа олова, которую составляют олово и свинец.

Выделяют два дополнительных семейства: лантаноиды и актиноиды. Каждое из этих семейств содержит по 14 элементов. Они помещаются двумя горизонтальными рядами под основной таблицей.

Непереходные элементы, s-, p-элементы. Элементы, в атомах которых происходит заполнение s- или p-подуровня. Располагаются в главных подгруппах периодической таблицы.

s-элементы. Элементы I и II групп главных подгрупп (IA, IIA) периодической системы элементов. Атомы этих элементов на внешней электронной оболочке имеют один ns^1 (подгруппа IA) или два (подгруппа IIA) s-электрона ns^2 . Элементы IA подгруппы называются щелочными металлами. К ним относятся: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций. Элементы IIA подгруппы называются щелочноземельными металлами. К ним относятся: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Отсюда s-элементы иногда называют s-металлами. Сильные восстановители, проявляют степени окисления +1 (IA элементы) или +2 (IIA элементы). Обладают повышенной химической активностью, некоторые самовоспламеняются на воздухе. Взрыво- и пожароопасны. Ряд s-элементов и их соединений токсичны.

p-элементы. Элементы III и VIII групп главных подгрупп (IIIA—VIIIA) периодической системы элементов. Атомы этих элементов на внешней электронной оболочке имеют от трех (подгруппа IIIA) — ns^2np^1 до восьми электронов (подгруппа VIIIA) — ns^2np^6 . Таким образом, общая электронная формула валентных электронов p-элементов ns^2np^{1-6} , где n — номер периода (главное квантовое число).

Переходные элементы, d, f — элементы. Элементы, в атомах которых происходит заполнение d- или f-подуровня. К переходным элементам относятся d-элементы четвертого, пятого и шестого периодов, лантаноиды и актиноиды, всего 58 элементов. Проявляют металлические свойства. Расположены в *побочных подгруппах периодической таблицы*. Например: скандий, цинк, медь, золото и другие.

Непереходные металлы. Общее название некоторых металлов главных подгрупп периодической системы элементов, имеющих близкие химические свойства. К непереходным металлам относятся: алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, сурьма, висмут, полоний. Все *непереходные металлы* относятся к **p-элементам**, имеют переменную степень окисления (исключение Al, Ga, In), их оксиды являются амфотерными (исключение оксиды Tl, In). Гидриды непереходных металлов склонны к полимеризации или газообразны.

Щелочные металлы. Общее название химических элементов, составляющих **главную подгруппу первой группы** периодической системы элементов: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций. Являются наиболее активными металлами. **Гидроксиды** щелочных металлов называются **щелочами**, относятся к сильным основаниям и электролитам. Отличаются высокой химической активностью, возрастающей с увеличением порядкового номера. Сильные восстановители, в соединениях проявляют степень окисления +1.

Щелочноземельные металлы. Общее название химических элементов, составляющих **главную подгруппу второй группы** периодической системы элементов: бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий. Обладают близкими физическими и химическими свойствами, особенно Ca, Sr и Ba. Свойства бериллия и магния несколько отличаются от свойств щелочноземельных металлов: бериллий по свойствам похож на алюминий, магний — на цинк. Химическая активность щелочноземельных металлов меньше, чем у щелочных металлов, возрастает от кальция к радью. Сильные восстановители, в соединениях проявляют степень окисления +2. **Гидроксиды** некоторых щелочноземельных металлов относятся к **щелочам**.

Инертные газы, благородные газы. Элементы **главной подгруппы VIII группы** периодической системы Д.И. Менделеева: гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn). Кроме гелия, на внешней оболочке атомы имеют восемь электронов — ns^2np^6 . Благодаря заполненной внешней оболочке моноатомны и химически инертны. Известны заряженные молекулярные частицы He_2^+ , Ne_2^+ и другие. В последнее время открыты соединения инертных газов с кислородом, например, XeO_3 . Из инертных газов высокой радиоактивностью обладает радон. Во Вселенной наиболее распространен гелий, в атмосфере Земли — аргон (0,934% по объему).

Лантаноиды. Семейство из 14 f-элементов шестого периода периодической системы элементов Д.И. Менделеева, следующих за лантаном с *атомными номерами 58 — 71*, близких по электронному строению атомов и химическим свойствам. Лантаноиды расположены внизу периодической таблицы отдельной строкой.

Актиноиды. Семейство из 14 f-элементов седьмого периода периодической системы элементов Д.И. Менделеева, следующих за актинием с *порядковыми номерами от 90 до 103* и расположенных внизу периодической таблицы отдельной строкой. Все актиноиды близки по физическим и химическим свойствам, обладают радиоактивностью. В природе некоторые актиноиды встречаются преимущественно в рассеянном виде.

Аналоги. Химические элементы, близкие по своим свойствам. Как правило, аналоги входят в состав одной подгруппы (группы) периодической системы элементов.

Потенциал ионизации (I), ионизационный потенциал, энергия ионизации. Энергия, необходимая для удаления электрона из атома на бесконечно большое расстояние. Измеряется в электрон-вольтах (эв) или в кДж/моль. Например, потенциал ионизации атома лития равен 5,39 эв, кальция— 6,11 эв, свинца— 7,42 эв.

Сродство к электрону. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому. Например, сродство к электрону атома водорода равно 0,75 эв, кислорода— 1,47 эв, фтора— 4,52 эв.

Электроотрицательность (ЭО). Свойство атомов данного элемента *удерживать электроны*; условная величина, характеризующая способность связанного атома притягивать электроны, осуществляющие химическую связь. Количественно характеризуется потенциалом ионизации атома и его сродством к электрону.

Электроотрицательность определяют как полусумму энергий ионизации и сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{I + E}{2}.$$

Относительная электроотрицательность (ОЭО). Величина, характеризующая способность атома притягивать электроны, осуществляющие химическую связь. Определяется относительно электроотрицательности атома лития. ОЭО атома любого элемента X можно рассчитать по формуле:

$$\text{ОЭО}(X) = \frac{\text{ЭО}(X)}{\text{ЭО}(\text{Li})}.$$

ОЭО— важная характеристика элемента. Чем меньше значение ОЭО элемента, тем сильнее выражены его металлические свойства, чем больше— неметаллические свойства. Разность значений ОЭО взаимодействующих атомов характеризует степень ионности образованной ими химической связи: с увеличением разности ($\Delta_{\text{ОЭО}}$) степень ионности связи возрастает. Максимальное значение ОЭО имеет фтор (4,0), минимальное— цезий (0,7). В периодах периодической системы элементов значения ОЭО элементов увеличиваются слева направо, в главных подгруппах— уменьшаются сверху вниз. С увеличением порядкового номера элемента значения ОЭО изменяются периодически. Изменение значений ОЭО подтверждает характер изменения свойств элементов в периодах и группах. Значения ОЭО для некоторых элементов главных подгрупп (кроме инертных газов) приведены в прил. 2.

Атомный радиус. Расстояние от центра атома до главного максимума плотности внешнего электронного слоя. Такой атомный радиус называется орбитальным. Он характеризует атом в основном (невозбужденном) состоянии. В реальных молекулах простых веществ за *атомный радиус* можно считать *половину межъядерного расстояния между двумя взаимодействующими атомами*. Такие *атомные радиусы* называют **эффективными**.

Периодичность атомных радиусов. Значения атомных радиусов элементов находятся в периодической зависимости от атомного номера элемента. Наиболее значительно атомные радиусы (R) изменяются при появлении электрона на внешнем уровне атомов (переход к новому периоду)— рис.9.

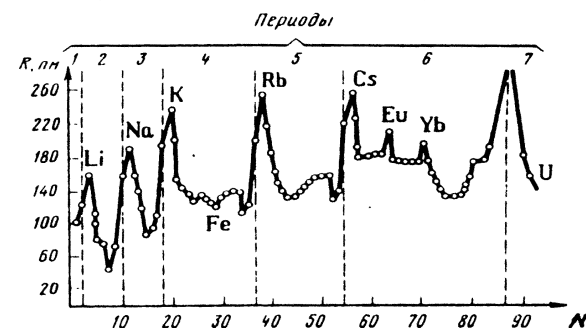


Рис. 9. Зависимость значений атомных радиусов атомов от атомного номера элемента

Периодичность плотности простых веществ. Плотность простых веществ находится в периодической зависимости от атомного номера (N) элементов. Щелочные металлы имеют минимальные значения плотности, самым тяжелым элементом является осмий (рис. 10).

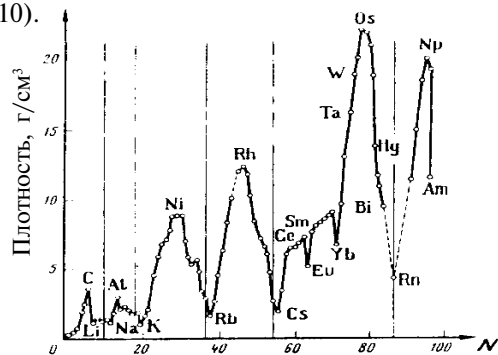


Рис. 10. Зависимость плотности простых веществ от атомного номера элемента

Периодичность потенциалов ионизации. Значения потенциалов (I) находятся в периодической зависимости от атомного номера элемента (N). Из рис. 11 видно, что инертные газы имеют максимальное значение I , а щелочные металлы — минимальное. Это объясняется различием атомных радиусов, а также завершенностью внешней электронной оболочки у атомов инертных газов и минимальным количеством валентных электронов у атомов щелочных металлов.

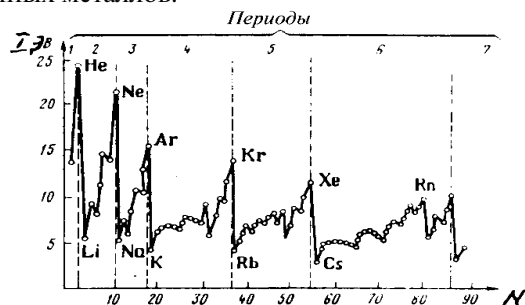


Рис. 11. Зависимость значения потенциалов (I) от атомного номера элемента