**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА**

**Строение вещества** − учение о том, какие силы определяют его состав и структуру. В случае химии состав и структура определяются на уровне атомов и молекул, а действующие между ними силы определяются взаимодействием заряженных элементарных частиц − электронов и протонов.

При изучении строения вещества принята естественная последовательность: сначала изучают строение атомов, а затем − строение состоящих из них молекул и немолекулярных веществ, то есть химическую связь между атомами.

1. **Строение атома**
   1. **Корпускулярно-волновое описание движения электрона**

**в атоме. Квантовые числа**

До конца ХIХ века полагали, что атом – неделимая и неизменяющаяся частица. Открытие радиоактивности урана и некоторых других элементов (А. Беккерель, 1896 г.) и объяснение её расщеплением ядер атомов (Э. Резерфорд, Ф. Содди, 1903 г.), а также открытие электрона, как составной части атома (Дж. Стоней, 1881 г; Дж. Томсон, 1897 г.), доказали сложное строение атома.

Было экспериментально доказано (Э. Резерфорд, 1911 г.), что атом состоит из положительно заряженного тяжелого ядра, имеющего размеры порядка 10-6 нм и легкой оболочки из отрицательно заряженных электронов, имеющей размеры порядка 10-1 нм (т.е. в 100000 раз больше, чем ядро); масса ядра примерно в 2000 раз больше массы электронов, а заряды ядра и электронной оболочки равны между собой.

Ядро атома, в свою очередь, состоит из положительно заряженных частиц − **протонов (p)** и незаряженных частиц − **нейтронов (n)**, имеющих примерно одинаковые массы (табл. 2.1). При этом абсолютные величины зарядов частиц принято выражать в единицах заряда электрона − 1,602·10−19Кл = 1 ед. заряда.

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Частица (символ) | Местоположение  в атоме | Относительный  заряд | Относительная  масса (а.е.м.) |
| Протон (p) | в ядре | +1 | 1,00728 |
| Нейтрон (n) | в ядре | 0 | 1,00867 |
| Электрон () | в оболочке | −1 | 0,00055 |

Природа элемента, его основные химические свойства определяются числом протонов в ядре, равным его заряду Z. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра (или число протонов в ядре), относятся к одному и тому же элементу. Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре (N), называются **изотопами.** Например, изотопами элемента кальция являются 4020Ca (20p + 20n), 4220Ca (20p+22n) и 4320Ca (20p+23 n).

Обратите внимание: состав ядра изотопа указывается цифрами перед символом элемента. При этом верхний индекс обозначает общее число протонов и нейтронов (нуклонов). Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют **массовым числом** (А). Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов N = A − Z. Сумма масс протонов и нейтронов атомного ядра всегда несколько больше, чем масса ядра. Например, масса ядра изотопа 42He, содержащего два протона и два нейтрона, составляет 4,001506 а.е.м., а сумма масс этих четырех нуклонов равна 4,031882. Разница (**дефект массы**) составляет 0,030376 а.е.м. Дефект массы определяет устойчивость атомных ядер и энергию связи нуклонов в ядре. Он соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из протонов и нейтронов и может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:

**E = mc2**,

где m − масса (кг), c − скорость света (3·10 м.с−1 ).

Так как 1 а.е.м. = 1,6605655·10−27 кг, то легко подсчитать, что при образовании ядра атома гелия выделяется огромное количество энергии (28,2 МэВ ≈ 2,8.109 кДж/моль ядер), что в миллионы раз больше, чем при образовании химической связи.

В настоящее время для всех элементов известны изотопы: всего около 300 устойчивых и более 1400 неустойчивых (радиоактивных). Определяют их по массам (масс-спектрометрия), а радиоактивные – по спектрам излучения.

Исследования, проведенные в конце ХIХ века и начале ХХ, показали неприменимость законов классической физики для описания поведения микрообъектов. На основе этих исследований была создана новая наука − квантовая (волновая) механика, в основе которой лежат представления о квантовании энергии и двойственной (корпускулярно-волновой) природе микрочастиц.

**1.2. Экспериментальные предпосылки квантовой теории**

**строения атома**

Химические свойства атомов определяются их электронными оболочками, поэтому химикам необходимо знать строение этих оболочек; это, в свою очередь, означает необходимость описания состояния электронов в атоме.

В основе квантовой теории электронного строения атома лежат рассматриваемые ниже экспериментальные данные.

**1. Спектры атомов.**

Атомный спектр является важнейшей характеристикой атома и отражает его внутреннее строение.

Планетарная модель Резерфорда противоречила факту устойчивого существования атомов. В результате ускоренного движения электрона расходуется энергия его электростатического взаимодействия с ядром и, согласно расчетам, через 10−8 с электрон должен упасть на ядро. Согласно модели Резерфорда, энергия атома должна уменьшаться непрерывно за счет излучения, образующего сплошной спектр. Однако экспериментально установлено, что все атомные спектры имеют линейчатый (дискретный) характер. Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру. Например, спектр атома железа насчитывает свыше 5 тысяч линий. Наиболее простой спектр у атома водорода. В видимой области спектра атома водорода имеется только 4 линии. В прилегающей к видимой УФ-области имеется еще ряд линий, которые с первыми четырьмя объединяются в серию Бальмера, который обнаружил (1885 г.), что волновые числа (частоты ν = 1/λ) линий этой серии очень точно выражаются следующей закономерностью:



где R = 109678 cм−1 − константа Ридберга, n – целое число >2.

Из этого следует, что атом может находиться в нескольких (многих) энергетических состояниях, но они не непрерывны, а прерывисты, то есть **квантованы.** Переход из одного состояния в другое происходит скачком. При этом излучается или поглощается электромагнитное излучение определенной частоты и длины волны.

**2. Открытие электронов.**

Из электрохимических исследований, проведенных в первой половине 19-го столетия, стало очевидно, что атомы могут нести положительный или отрицательный заряд, поскольку они выделяются на катоде или аноде при электролизе. В 1870 году Стони пытался определить величину единичного заряда, связанного с одним одновалентным атомом и названного им **электроном**. Заряд и масса электрона были определены позже Р. Малликеном (1909 г.): заряд qe =1,602.10‑19 Кл; а масса покоя электрона m = 9,11.10−31 кг.

**3. Открытие ядра атома.**

В опытах по рассеянию α-частиц (Не2+) Э. Резерфордом было показано, что почти вся масса атома сосредоточена в очень малом объеме – положительно заряженном ядре. Согласно модели Резерфорда, вокруг ядра на относительно большом расстоянии непрерывно движутся электроны, причем их число таково, что в целом атом электрически нейтрален. Диаметр ядра примерно в 105 раз меньше атома, а масса одного протона примерно в 2000 раз больше массы электрона.

**4. Открытие радиоактивности.**

Было показано, что атомы не являются неделимыми, в результате радиоактивного распада одни атомы могут превращаться в другие с выделением энергии.

**1.3. Квантовый характер света**

Для объяснения особенностей спектров излучения нагретых тел немецким ученым М. Планком в 1900 г. была предложена теория, основанная на предположении, что энергия не излучается атомами непрерывно, а испускается отдельными мельчайшими неделимыми порциями – квантами, величина которых зависит от частоты излучаемого света. Энергия кванта (Е) пропорциональна частоте излучения (колебания) ν:

Е = hν,

где Е – энергия кванта (Дж); ν− частота, с-1; λ − длина волны излучения (см); h = 6,626.10−34 (Дж.с) – постоянная Планка (мера дискретности). Постоянная Планка – одна из фундаментальных постоянных, она входит во все квантово-механические соотношения.

Согласно уравнению Планка энергия частицы может меняться на величины, кратные hν.Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния в другое.

Таким образом, происхождение линейчатых спектров можно объяснить как результат перехода электронов в атоме между дискретными состояниями, обладающими дискретными значениями энергии.

Построенная на этих представлениях модель атома водорода по Бору позволила рассчитать его спектр, при этом результаты хорошо совпали с экспериментальными данными. Однако, она оказалась непригодной для объяснения строения сложных атомов, начиная с гелия. Даже для атома водорода она не объясняет тонкую структуру линейчатого спектра этого элемента.

**1.4.** **Корпускулярно-волновые свойства микрообъектов**

В попытках объяснить линейчатые спектры атомов и спектр излучения абсолютно черного тела ученые пришли к выводу о **двойственной природе элементарных частиц** − они являются частицами материи (корпускулами) и одновременно им соответствует длина волны, которая характеризует их движение.

Испускание, распространение и поглощение электромагнитного излучения было истолковано как волновое движение особых частиц – фотонов, которые не имеют массы покоя и движутся со скоростью с = 3·108 м·с−1; энергия фотонов E = hν определяется через ν − частоту колебаний электрического поля в световой волне длины  и постоянную Планка h, которая представляет собой элементарный импульс движения.

С другой стороны, микрочастицы обладают не только корпускулярными (m0 ≠ 0, определенные координаты x,y,z), но и волновыми свойствами (дифракция и интерференция).Эту ситуацию в 1924 г. Л. де Бройль (Франция) теоретически описал так: движущаяся частица имеет длину волны

,

где m − масса, v − скорость частицы. В дальнейшем В. Гейзенберг (Германия) истолковал взаимосвязь волновых и корпускулярных свойств элементарных частиц в виде **соотношения неопределенностей.** Согласно этому принципу **невозможно в данный момент времени точно определить местонахождение частицы и ее импульс Р = mν:**

,

Это уравнение связано с соотношением Де Бройля: координата частицы неопределенна в пределах длины волны (ΔХ = λ); неопределенность импульса **(** не может быть меньше, чем постоянная Планка, а произведение неопределенностей координаты и импульса всегда больше элементарного импульса, равного .

В 1927 г. были обнаружены у электронов как волновые, так и корпускулярные свойства. Было открыто явление **дифракции электронов**: при прохождении пучка электронов через дифракционную решетку на фотопленке наблюдается такая же дифракционная картина, как при прохождении излучения с длиной волны λ, рассчитанной по уравнению де Бройля.

Возникла необходимость изменить представление об электроне как о микроскопической заряженной частице, подчиняющейся тем же законам, каким подчиняются макроскопические тела. Возникла необходимость разработки новой теории, применимой к микрочастицам.

**1.5.** **Волновая теория строения атома**

**Основные положения**

Современная теория строения атома была впервые предложена австрийским физиком Э. Шредингером (1925–1926), который объединил в едином волновом уравнении описание движения электрона как частицы с его описанием в виде волны. Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение квантовой механики. Оно описывает движение электронов в атоме с учетом их двойственной природы:

,

где h – постоянная Планка; m – масса электрона; Е – его полная энергия; U – потенциальная энергия, x, y, z – координаты; ψ – волновая функция электрона – амплитуда его волнового движения в трёхмерном пространстве.

При решении уравнения Шредингера находят энергию электрона и его волновую функцию ψ. Точное решение уравнения получается для атома водорода или водородоподобных ионов, а для многоэлектронных систем используются различные приближения. Квадрат волновой функции ψ2 определяет вероятность обнаружения электрона на том или ином расстоянии от ядра атома.

Согласно принципу Гейзенберга невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и её импульс. Следовательно, нельзя рассчитать траекторию движения электрона в поле ядра, можно лишь оценить вероятность его нахождения в атоме с помощью волновой функции ψ*,* которая заменяет классическое понятие траектории. Волновая функция ψ характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а ее квадрат ψ2 определяет вероятность нахождения электрона в определенной точке пространства.

В связи с новыми представлениями о движении электров в атомах в квантовой механике появляется новое понятие – атомная орбиталь.

**А**томная орбиталь **(**[**АО**](E:contentchapter2sectionparagraph3theory.html)**)** – область атомного пространства, в которой движется электрон. Форму АО характеризуют линиями и поверхностями с одинаковым значением ψ2**,** которую называют **плотностью электронного облака**.

Таким образом, атомной орбитали соответствует волновая функция ψ. Атомная орбиталь характеризуется энергией, формой и направлением в пространстве. Все эти характеристики квантованы (изменяются скачками), они описываются с помощью квантовых чисел.

**1.6. Квантовые числа**

Состояние электрона в атоме описывают четыре квантовых числа, которые характеризуют энергию электрона, форму электронного облака, его ориентацию в пространстве и его спин. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, то есть изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

**Главное квантовое число** (**n**) характеризует энергию электрона на данном энергетическом уровне, определяет размеры атомной орбитали, используется как номер энергетического уровня Главное квантовое число имеет значения от 1 до ∞ (n = 1, 2, 3, 4... ∞). Иногда энергетические уровни обозначают буквами K, L, M, N.., которые соответствуют численным значениям 1, 2, 3, 4…. Чем меньше *n*, тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром.

При *n* = 1 атом водорода находится в основном состоянии, при *n* > 1 – в возбужденном. 

**Орбитальное квантовое число** (***l***) определяет форму атомной орбитали и принимает значения **от 0 до (n-1)**, то есть **n** значений. Орбитальное квантовое число принято обозначать буквенными символами:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *l* | = | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|  |  | s | p | d | f | g |

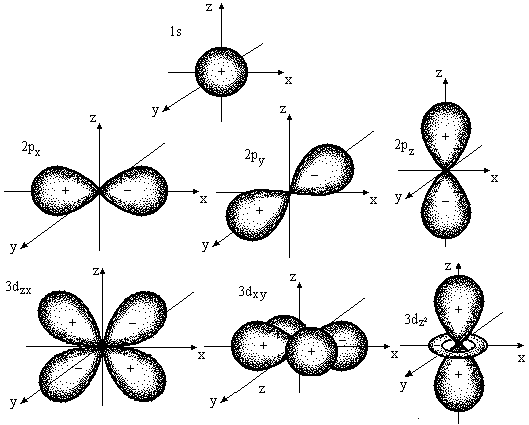
Электроны с одинаковым значением *l* образуют в атоме **энергетический подуровень.**

Таблица 2.2

Обозначение орбитального квантового числа и подуровней

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| n  (энергетический уровень) | *l*  (энергетический подуровень) | Обозначение подуровней |
| 1 | 0 | 1s |
| 2 | 0, 1 | 2s, 2p |
| 3 | 0, 1, 2 | 3s, 3p, 3d |
| 4 | 0, 1, 2, 3 | 4s, 4p, 4d, 4f |

Каждому значению *l* соответствует орбиталь определенной формы. Решение уравнения Шредингера показало, что s-орбиталь (*l* = 0) имеет форму шара, p-орбиталь (*l* =1) − форму гантели и т. д. (рис. 2.1).



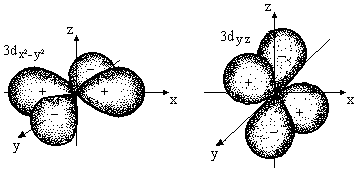


Рис. 2.1. Формы атомных орбиталей

Для электронов первого энергетического уровня (n = 1) возможна только одна форма орбитали (s), для второго (n = 2) − две (s и p) и т. д. Таким образом, энергетические уровни состоят из одного или нескольких энергетических подуровней. Для n = 1 возможен только один подуровень с *l* = 0, для n = 2 − два с *l* = 0 и *l* =1 и т д.

Состояние электрона в атоме обозначают цифрами и буквами. Например, электрон, у которого n = 1 и *l* = 0, обозначают 1s. Состояние 4p означает, что электрон находится на четвертом энергетическом уровне (n = 4); форма орбитали соответствует гантели (*l* = 1) и т.д.

**Магнитное квантовое число** (m) − характеризует пространственную ориентацию орбитали. Оно зависит от орбитального квантового числа и принимает значения от –*l* до нуля и от нуля до +*l*. Например, если орбитальное квантовое число равно 0 (s-орбиталь), то магнитное квантовое число имеет одно значение (0), если орбитальное квантовое число равно 1 (р-орбиталь), то магнитное квантовое число имеет три значения: –1, 0 и +1, а если орбитальное квантовое число равно 2 (d-орбиталь), то магнитное квантовое число имеет пять значений: –2, –1, 0, +1 и +2 и т.д. Таким образом, для каждого значения *l* имеется (2*l* + 1) значений m.

Все орбитали одного подуровня *l* обладают одинаковой энергией, но по-разному ориентированы относительно друг друга (рис 2.1).

Такие состояния электронов в квантовой механике называются **вырожденными:** р-состояние трехкратно вырождено, d-состояние − пятикратно и т.д. (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Подуровни и атомные орбитали

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *l*  (подуровень) | **m**  (орбиталь) | Число АО с данным значением ***l*** | Графическое обозначение орбиталей |
| 0 (s) | 0 | 1 | (s) |
| 1 (p) | +1, 0, –1 | 3 | (p) |
| 2 (d) | +2, +1, 0, –1, –2 | 5 | (d) |
| 3 (f) | +3, +2, +1, 0, –1, –2, –3, | 7 | (f) |

Изучение атомных спектров показало, что трех квантовых чисел недостаточно для описания свойств электронов.

Дополнительное четвертое квантовое число − **спиновое** (s) ("spin" − вращение, веретено) − характеризует собственный механический момент движения электрона, которое **условно** представляют как вращение вокруг собственной оси. Оно может происходить в двух взаимно противоположных направлениях. Поэтому спиновое квантовое число имеет только два значения: +1/2 и − 1/2. Наличие спина у электрона было подтверждено экспериментально. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх E:\content\chapter2\section\paragraph2\images\aarr.gifи вниз E:\content\chapter2\section\paragraph2\images\darr.gif.

**1.7.Заполнение атомных орбиталей электронами**

**в многоэлектронном атоме**

Распределение электронов в многоэлектронных атомах по энергетическим уровням и подуровням подчиняется следующим законам:

1. ***Принцип наименьшей энергии.***

**Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей.**

Каждой атомной орбитали отвечает определенная энергия. Порядок следования АО по энергии определяется двумя правилами Клечковского:

**1) энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (*l*) квантовых чисел, поэтому сначала электронами заполняются те подуровни, для которых сумма (n + *l*) меньше**.

Например, можно было бы предположить, что 3d-подуровень по энергии ниже, чем 4s. Однако, согласно правилу Клечковского, энергия 4s-состояния меньше, чем 3d, так как для 4s сумма (n + *l*) = 4 + 0 = 4, а для 3d − (n + *l*) = 3 + 2 = 5.

**2) В случае, если сумма (n + *l*) для двух подуровней одинакова (например, для 3d- и 4p-подуровней эта сумма равна 5), сначала заполняется электронами уровень с меньшим *n*.** Поэтому формирование энергетических уровней атомов элементов четвертого периода происходит в такой последовательности: 4s − 3d − 4p. Например:

21Sc 1s22s22p63s23p64s23d1, 31Ga 1s22s22p63s23p64s23d104p1

Таким образом, с учетом правил Клечковского энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду

**1s < 2s < 2p < 3 < 3p < 4s** ≤ **3d < 4p < 5s ≤ 4d < 5p < 6s ≤ 4f ≤ 5d < 6p < 7s ≤ 5f ≤ 6d < 7p**

Примечание. Знак ≤ означает, что энергии АО близки, так что здесь возможно нарушение правил Клечковского.

Пользуясь этим рядом, можно определить электронное строение любого атома. Для этого нужно последовательно добавлять и размещать на подуровнях и атомных орбиталях электроны. При этом необходимо учитывать принцип Паули и два правила Хунда.

**3.** **Принцип Паули** определяет емкость АО: **в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.**

Иными словами, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только **два электрона** с противоположными спинами, т.е. для одной АО можно записать два возможных варианта её заполнения:

одним электроном ↑ и двумя электронами ↓↑ .

При этом конкретное направление спина для одного электрона на орбитали не имеет значения, важно лишь, что спины для двух электронов на одной АО имеют противоположные знаки. Принцип Паули и взаимозависимость между значениями n, *l*, и m определяют максимально возможное количество электронов на орбитали, подуровне и уровне (табл. 2.4):

− **на одной АО − 2** электрона;

**− на подуровне *l* − 2(2l+1)** электрона;

**− на уровне n − 2n2** электронов.

Таблица 2.4

Распределение электронов

по энергетическим уровням, подуровням и орбиталям

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Энергетический уровень | Главное квантовоечисло | Энергетический  подуровень | Атомные  орбитали | Максимальное число электронов | |
|  |  |  |  | подуровень | уровень |
| 1 | 1 | s (*l* = 0) |  | 2 | 2 |
|  |  | s (*l* = 0) |  | 2 |  |
| 2 | 2 | p (*l* = 1) |  | 6 | 8 |
|  |  | s (*l* = 0) |  | 2 |  |
| 3 | 3 | p (*l* = 1) |  | 6 | 18 |
|  |  | d (*l* =2) |  | 10 |  |

**4.** Два правила Хунда описывают порядок заполнения электронами АО одного подуровня:

Первое правило: **в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния (АО) таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальна**. При этом энергия системы минимальна.

Например, рассмотрим электронную конфигурацию атома углерода. Атомный номер этого элемента равен 6. Это означает, что в атоме 6 электронов и они расположены на 2-х энергетических уровнях (атом углерода находится во втором периоде), т.е. 1s22s22p2. Графически 2р-подуровень можно изобразить тремя способами:



**m**  0 0 +1 0 −1 0 0 +1 0 −1 0 0 +1 0 −1

**а** **б** **в**

Сумма спинов в варианте **а** равна нулю. В вариантах **б** и **в** сумма спинов равна: ½ +½ = 1 (два спаренных электрона в сумме всегда дают ноль, поэтому учитываем неспаренные электроны).

При выборе между вариантами **б** и **в** руководствуемся вторым правилом Хунда*:* **минимальной энергией обладает состояние с максимальной (по абсолютной величине) суммой магнитных квантовых чисел.**

В соответствии с правилом Гунда, преимуществом обладает вариант **б** (сумма |1+ 0| равна 1) , так как в варианте **в** сумма |+1–1| равна 0.

Определим, например, электронную формулу элемента ванадия (V). Так как его атомный номер Z = 23, то нужно разместить на подуровнях и уровнях (их четыре, так как ванадий находится в четвертом периоде) 23 электрона. Последовательно заполняем: **1s22s22p63s23p64s23d3** (подчеркнуты незаконченные уровни и подуровни). Размещение электронов на 3d –АО по правилу Гунда будет:

m +2 +1 0 −1 −2

3d

Для селена (Z = 34) полная электронная формула: **1s22s22p63s23p63d104s24p4,** незаконченным является четвёртый уровень.

Заполнение этого подуровня по правилу Гунда: 4p

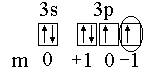
Особую роль в химии играют электроны последних незаполненных уровней и подуровней, которые называются **валентными** (в формулах V, Se – подчеркнуты). Например, у ванадия это электроны незаполненного четвертого уровня 4s2 и незаполненного подуровня 3d3, т.е. валентными будет 5 электронов **4s23d3**; у селена 6 электронов − **4s24p4**.

По названию последнего заполняемого подуровня элементы называются s-элементами, р-элементами, d-элементами и f-элементами.

Найденные по описанным правилам формулы валентных электронов называются **каноническими**. В действительности реальные формулы, определяемые из эксперимента или квантовомеханическим расчетом, несколько отличаются от канонических, т.к. правила Клечковского, принцип Паули и правила Гунда иногда нарушаются. Причины этих нарушений рассмотрены ниже.

**Пример 1**. Записать электронную формулу атома элемента с атомным номером 16. Валентные электроны изобразить графически и один из них охарактеризовать квантовыми числами.

**Решение**. Атомный номер 16 имеет атом серы. Следовательно, заряд ядра равен 16, в целом атом серы содержит 16 электронов. Электронная формула атома серы записывается: 1s22s22p63s23p4 . (Подчеркнуты валентные электроны).

Графическая формула валентных электронов: 

Состояние каждого электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Электронная формула дает значения главного квантового числа и орбитального квантового числа. Так, для отмеченного электрона состояние 3p означает, что n = 3 и *l* = 1(р). Графическая формула дает значение еще двух квантовых чисел − магнитного и спинового. Для отмеченного электрона m = −1 и s = 1/2.

**Пример 2**. Охарактеризовать валентные электроны атома скандия четырьмя квантовыми числами.

**Решение**. Скандий находится в 4-м периоде, т.е. последний квантовый слой − четвертый, в 3-й группе, т.е. три валентных электрона.

Электронная формула валентных электронов: 4s23d1.

Графическая формула: 

**m** 0 +2 +1 0 −1 −2

№ электрона 1 2 3

**Значения квантовых чисел валентных электронов Sc**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № ē | 1 | 2 | 3 |
| n | 4 | 4 | 3 |
| *l* | 0 | 0 | 2 |
| m | 0 | 0 | 2 |
| s | ½ | ½ | ½ |

**2. Периодическая система и изменение свойств элементов.**

**2.1. Электронное строение атомов и периодическая**

**система элементов Д.И. Менделеева**

**Построение периодической системы и ее формы**. Периодическая система элементов была установлена в 1869 г. Д.И. Менделеевым на основе химического опыта задолго до разработки электронной теории атома. Он установил закономерность, состоящую в том, что **свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от их атомных масс.**

В отличии от предшественников и современников (И. Деберейнер –1829 г., Дж. Ньюленус – 1865 г., Л. Мейер – 1869 г. и др.) Д.И. Менделеев руководствовался при построении Периодической системы не одним признаком (например, атомной массой), а их совокупностью: он изменил порядок ряда элементов, основываясь на их химических свойствах. Такой разносторонний подход позволил ему предсказать существование еще не открытых элементов, и эти предсказания очень скоро были подтверждены. Эта предсказательная сила Периодической системы и привела к всемирному признанию авторства Д.И. Менделеева.

Современный периодический закон отличается от установленного Д.И. Менделеевым лишь тем, что свойства элементов и их соединений ставятся в зависимости от **заряда ядра**, а не от атомной массы.

Периодическая система в современном понимании является отражением электронного строения атомов. В ней **период** соответствует постепенному заполнению электронами электронного уровня, характеризуемого главным квантовым числом **n** (равным номеру периода). Периоды состоят из семейств s-, р-, d-, f-элементов. Периоды располагают в параллельных строках так, чтобы элементы с одинаковым строением (одинаковые ***l*** и число электронов внешних подуровней **nвэ**) располагались друг под другом, образуя **группы** и подгруппы (одинаковые **nвэ** и ***l*** ). Таким образом, в периодах при увеличении номера элемента Z происходит заполнение электронами подоболочек (подуровней) s, p, d, f, а в подгруппах элементы имеют одинаковое электронное строение внешнего уровня и, следовательно, похожие физические и химические свойства. Периодичность изменения свойств состоит в их постепенном изменении в периодах и рядах, резком изменении при переходе к новому периоду и повторению в нем свойств элементов предшествующего периода. Форм периодической системы предложено очень много (порядка 500), однако основными являются две:

**1.** **Короткопериодный вариант** (8-клеточный), совпадающий в основных чертах с таблицей, предложенной Д.И. Менделеевым (см. переднюю обложку пособия). В этой таблице элементы с одинаковым **nвэ** расположены в группе: при этом разные типы элементов s, p и d образуют разные подгруппы, f-элементы вынесены в виде двух 14-элементных рядов и считаются принадлежащими одной клетке таблицы каждый: лантан и лантаноиды (III группа, 6-й период) и актиний и актиноиды (III группа, 7-й период). Эта форма весьма популярна из - за своей компактности. Основной ее недостаток состоит в том, что в одной группе оказываются элементы разного типа, иногда с разным числом валентных электронов (VIII и I группы).

**2.** В промежуточном, **полудлиннопериодном варианте** (задняя обложка), который в настоящее время признается (IUPAC) основным, все элементы располагаются в группах с одинаковым электронным строением, но f-элементы выносятся за пределы основной таблицы в виде 2-х рядов. Таким образом, в этом случае имеется 18 групп, что считается приемлемым.

Однако в настоящем пособии (и многих других) отдается предпочтение короткопериодному варианту – как вследствие его компактности, так и в силу традиции, ведущей к тому же свое начало от первооткрывателя – Д.И. Менделеева. Отметим также, что менделеевская традиция, использованная при построении Периодической системы химических свойств элементов, осталась и сейчас, когда известно их электронное строение, именно поэтому s-элементы Н (1s1) и He (1s2) часто помещают в седьмую и восьмую группу короткопериодного варианта и в 17 и 18-ю – полудлинного, соответственно.

Периодическая система элементов отражает электронное строение атомов в виде периодов и групп. Каждый период начинается элементом, в атоме которого появляется электрон с новым значением главного квантового числа **n**. При этом номер периода совпадает со значением "n" внешнего энергетического уровня.

В соответствии с числом электронов на внешнем уровне элементы подразделяются на группы. Группы состоят из главных и побочных подгрупп. Отличие элементов главных и побочных подгрупп состоит в том, что в главных подгруппах элементы имеют валентные s- и р-электроны, а в побочных − d - и f-электроны.

Соответственно, элементы, имеющие в качестве валентных электронов только s-электроны, называют **s-элементами** (например, Li − ...2s1, Ca − ...4s2). Элементы, имеющие в качестве валентных s- и р- электроны, являются **р-элементами** (например, N −….2s22p3, S − ...3s23p4). Элементы с валентными s- и d-электронами − **d-элементы** (например, Sc − ..4s23d1, Mo − ..5s24d4) а с s- и f-электронами −   
**f-элементы** (Nd − ...6s24f4, U − …7s25f4).

От строения электронной оболочки атомов зависят такие свойства, как размер атомов (r), энергия ионизации (ЕИ), электроотрицательность (χ), а от этих физических свойств зависят химические свойства: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, устойчивость соединений. Физические характеристики r, ЕИ и χ определяются строением атома, устойчивостью его электронной конфигурации, то есть энергией связи внешних электронов с ядром. Решение волнового уравнения даёт в этом отношении результаты, которые на качественном уровне можно представить следующим образом.

**Устойчивость орбитальных электронных конфигураций** . Правила заполнения электронных подуровней Клечковского не являются точными, они нарушаются у некоторых элементов. Например, каноническая электронная формула Cr (хром) − 4s23d4 , а в действительности – **4s13d5**.

Эти нарушения объясняются особой устойчивостью некоторых электронных конфигураций. Качественно можно сформулировать следующие закономерности:

**1) при заполнении уровня и подуровня устойчивость электронной конфигурации возрастает и**

**2) особой устойчивостью обладают заполненные (s2, p6, d10, f14) и наполовину заполненные (p3, d5, f7) конфигурации.**

И наоборот, электронные конфигурации, близкие к наиболее устойчивым, весьма неустойчивы и стремятся перейти в устойчивые за счет соседних подуровней. Так, в случае Cr (4s23d4) неустойчивая 3d4 конфигурация переходит в устойчивую 3d5 за счет соседней 4s2, переходящей в 4s1 (очевидно затрата энергии на удаление электрона с 4s-АО меньше выигрыша в энергии при заполнении 3d4-АО до 3d5).

Такие отклонения имеют место во многих случаях:

**для d-элементов:** Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au;

**для f-элементов:** La, Gd, Ac, Th, Pa, U, Cm.

Причем нарушение последовательности заполнения АО у актиноидов связано также со сближением 6d- и 5f-подуровней, так что "легкие" актиноиды от Ac до Pu по своим свойствам похожи на d-элементы.

**2.2. Изменение свойств элементов в Периодической системе**

**Орбитальные конфигурации и первые энергии ионизации атомов.** Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома называется **энергией ионизации (I)**

**Э + I1  → Э+ + ē**.

Отрыву первого электрона соответствует первая энергия ионизации **I1** , второго – вторая **I2** и т.д. Энергию ионизации выражают либо в кДж/моль, либо в электронвольтах (эВ).

Последовательная ионизация атома должна происходить в порядке, обратном заполнению электронами атомных орбиталей. (Однако и здесь имеют место некоторые нарушения порядка: для d-, и f-элементов первыми отрываются **ns** электроны, а затем – **(n−1)d** или **(n−2)f**;это связано с тем, что в ионах, по сравнению с атомами, порядок энергий АО нарушается (рис. 3.1).

Общая закономерность последовательных потенциалов ионизации – это их быстрое возрастание с увеличением кратности ионизации. Рассмотрим, например, атом Sc: ….3p64s23d1. Последовательные потенциалы ионизации от I1 до I5: 6,56**;** 12,8**;** 24,75**;** 74,5**;** 93,9 эВ (обычно измеряется в эВ; один эВ − это энергия, которую приобретает электрон в поле с разностью потенциалов 1В; эта энергия численно равна разности потенциалов, которую нужно приложить к атому, чтобы оторвать электрон: **1эВ = 96,49 кДж/моль)**.

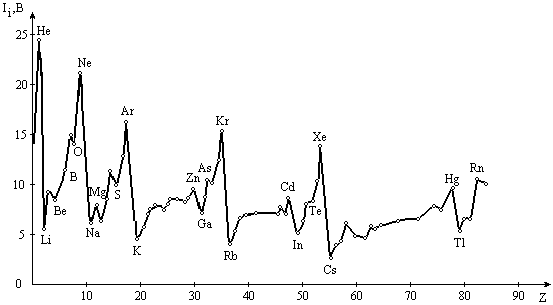


Рис. 3.1. Зависимость энергии ионизации атома

от порядкового номера элемента

Видно, что  быстро растет с увеличением кратности ионизации, что связано с возрастанием электростатического взаимодействия между отрываемым электроном и все увеличивающимся зарядом ядра. Кроме того, можно отметить более резкое возрастание  при отрыве электрона с нового квантового слоя (I1, I2 соответствует отрыву электрона с   
4s -АО , I3 – c 3d-АО, а I4 и I5 – от 3p6- и 3p5-конфигураций); причем видно , что наибольший скачок приходится на отрыв первого электрона нового слоя. Вообще, резкое возрастание  всегда приходится на начало нового уровня, а наименьшими  обладают валентные электроны.

Сравним между собой первые энергии ионизации элементов I1(Э). Из рисунка 2.3 видно, что I1 изменяется в зависимости от номера элемента (Z) периодически. При этом максимумы приходятся на устойчивые электронные конфигурации : s2 , p3, p6, d10... а минимумы – на неустойчивые : s1, p1, p4.

**Сродство к электрону и электроотрицательность**. Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, называется сродством к электрону (Eср) (кДж/моль или эВ).

**Э0 + е = Э− + Еср** .

Величина Еср ,очевидно, равна по величине и обратна по знаку энергии ионизации отрицательно заряженного атома; величины Еср меньше, чем I1 , так как кулоновское взаимодействие между Э0 и  меньше, чем между Э+ и . Однако характер изменения Еср = f(Z) такой же, как у I1, с учетом сдвига по шкале Z на одну единицу (так как у Э− на один электрон больше, чем у Э0, то одинаковой с Э− электронная конфигурация будет у элемента Э0 с большим на одну единицу порядковым номером). В таблице 3.1 приведены величины Еср для ряда элементов (сродство к электрону известно не для всех атомов). Видно, что Еср также изменяется периодически; при этом видно влияние устойчивых электронных конфигураций.

Таблица 3.1.

Сродство к электрону атомов некоторых элементов

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Атом** | **Е, эВ** | **Атом** | **Е, эВ** | **Атом** | **Е, эВ** | **Атом** | **Е, эВ** |
| H | 0,754 | C | 1,27 | Na | 0,34 | S | 2,077 |
| He | −0,22 | N | −0,21 | Mg | −0,22 | Cl | 3,614 |
| Li | 0,59 | O | 1,467 | Al | 0,5 | Br | 3,37 |
| Be | 0,38 | F | 3,488 | Si | 1,84 | I | 3,08 |
| B | 0,30 | Ne | −0,22 | P | 0,8 | Se | 2,02 |

Интересной и важной для химии величиной является сумма (I1 +Еср ). Так как **Э- + I1 + Eср = Э+ + 2 ,** то

 , где

**χ − электроотрицательность.** Согласно Полингу, **"электроотрицательность есть способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи".** Очевидно, у инертных газов электроотрицательность отсутствует, т.к. внешний уровень в их атомах завершен и устойчив. Электроотрицательность возрастает в направлении слева направо для элементов каждого периода и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов каждой главной подгруппы ПC (рис. 3.2.).

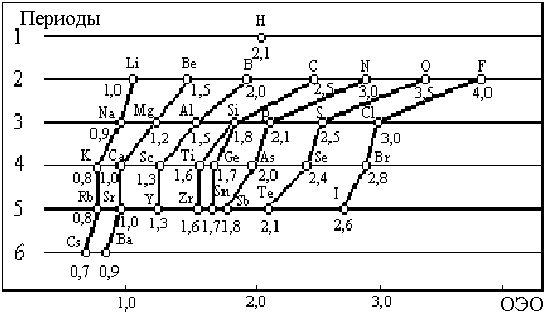


Рис. 3.2**.** Электроотрицательность элементов (по Полингу)

**Электроотрицательность** − энергия, удерживающая электроны (свои и чужие) у атома Э (элемента) в расчете на 1 электрон. Эта величина определяет, в частности, полярность химических связей: она тем больше, чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов. Причем чем больше электроотрицательность атома, тем больший на нем отрицательный заряд, так как он с большей энергией притягивает к себе электроны. Наибольшими значениями χ обладают галогены (самой большой электроотрицательностью характеризуется **фтор**), а наименьшими − щелочные металлы (Fr − наиболее электроположительный).

Обычно **χ** измеряют не в эВ или Дж, а в условных относительных единицах. Кроме того, **χ** определяют не только по I1 и Eср , но и по термохимическим данным. Поэтому существует около 20 шкал электроотрицательностей. В наиболее употребительной из них (шкала Полинга) **χ** (F) принята равной 4.0, а **χ** (Li) = 1. Следует однако отметить, что элементу часто нельзя приписать одно значение **χ** , так как оно должно зависеть от валентного состояния атома в соединении. Несмотря на это, электроотрицательность полезна и широко применяется для качественного объяснения химической связи.

**Атомные и ионные радиусы**. Размер атомов и ионов не может быть определен точно, так как электронная плотность на их периферии убывает экспоненциально. Поэтому используются так называемые **эффективные радиусы**, то есть условные величины, определяемые в соответствии с каким-либо принципом или условием. Так, например, в качестве **орбитальных радиусов** атомов принимают расстояние от ядра до последнего максимума электронной плотности.

Размеры ионов (**ионные радиусы**) находят делением в определенной пропорции расстояния между ионами в ионных соединениях. В зависимости от способа определения имеется несколько систем ионных радиусов. Однако закономерности в изменении радиусов атомов и ионов не зависят от способов их определения. Основные из них следующие.

**1.** Радиус положительного иона меньше радиуса атома и уменьшается с увеличением положительного заряда иона. Это объясняется тем , что при образовании положительно заряженного иона происходит удаление электронов внешней оболочки. Обратная ситуация существует для отрицательных ионов: чем больше отрицательный заряд, тем больше радиус. Например, атомный радиус хлора равен 0,099 нм, для иона хлора он составляет 0,181 нм, а для Cl+5 – 0,034 нм.

**2.** Радиусы атомов и ионов одинакового заряда уменьшаются при за-

полнении рядов элементов одного типа (s, p, d и f)[[1]](#footnote-2).

Это объясняется тем, что при увеличении заряда ядра в пределах одного (s, p, d, f) ряда элементов увеличивается притяжение ими электронов . В то же время электроны одной подоболочки не экранируют друг друга от ядра. Этот эффект можно называть s-, p-, d-, f-сжатием, соответственно. Однако практически применяют только последний термин в связи с тем, что он проявляется в побочных подгруппах элементов и является одним из главных факторов различия свойств в рядах f-элементов.

**3.** При одинаковом строении внешней валентной оболочки радиусы

атомов (или ионов одинакового заряда) тем больше, чем больше электронных слоев. Эта закономерность хорошо выполняется для элементов главных подгрупп (s-, p-элементов) (рис. 2.5).



Рис. 3.3. Зависимость орбитальных радиусов атомов

от порядкового номера элемента

Однако для побочных подгрупп d-элементов радиус возрастает от элемента первого переходного ряда (от Sс до Zn ) ко второму (Y…Cd), а

элемент третьего переходного ряда (Lu ..Hf) имеет размер почти равный размеру элемента второго ряда. Это объясняется эффектом f-сжатия:

между вторым и третьим рядами происходит заполнение 4f-подуровня третьего снаружи слоя, который слабо экранирует внешние 6s2 электроны от ядра, в то время как заряды ядер элементов третьего ряда намного больше, чем второго, и потому электроны сильно притягиваются к ядру.

На фоне общего уменьшения радиусов внутри каждого периода и ряда атомов имеются отклонения, связанные с существованием устойчивых (s2, p3, p6, d5, d10,f7, f14 ) и неустойчивых (s1, p1, p4, d1, d4, d6, d9) конфигураций. Например, орбитальный радиус Al (3s23p1) больше, чем у Mg (3s23p0); у Cr (4s13d5) больше, чем у V (4s23d3) и т. д. (рис. 2.5).

**Пример 3.** Учитывая положение в Периодической системе, дать общую характеристику и указать химические свойства фосфора.

**Решение**. Фосфор находится в третьем периоде, V группе, порядковый номер 15, молекулярная масса 31. Ядро атома состоит из 15 протонов и 31−15 = 16 нейтронов. 15 электронов расположены на трех энергетических уровнях (третий период), валентных электронов − 5 (V группа). Фосфор − элемент главной подгруппы, значит, все валентные электроны расположены на внешнем (третьем) уровне. Полная электронная формула: 1s22s22p63s23p3. Электронная формула валентных электронов: ...3s23p3. До начала заполнения следующего уровня (в соответствии с порядком заполнения − это 4s) остается 3 электрона: 3s23p3 + 3е → 3s23p6; ближайшая устойчивая конфигурация при ионизации атома также отстоит на 3 электрона: 3s23p3−3е →3s23p0. Следовательно, фосфор может быть и окислителем, и восстановителем. Наличие пяти электронов в наружном слое атома указывает, что это неметалл. Высшая положительная степень окисления равна пяти. Формула высшего оксида − Р2О5.

**Пример 4.** Вывести формулу валентных электронов и графическую электронную формулу элемента, расположенного в 4-м периоде, 5-й группе, побочной подгруппе. Какой это элемент?

**Решение**. Элемент расположен в четвертом периоде, следовательно, электроны распределены по четырем квантовым уровням (n = 4). В атоме данного элемента имеется 5 валентных электронов (5 группа). Валентные электроны заполняют внешний и предвнешний квантовый уровень (т.к. побочная подгруппа). Таким образом, электронная формула валентных электронов: ...4s23d3; графическая формула:  Элемент − ванадий (d-элемент).

**Пример 5**. Исходя из положения металла в периодической системе, объясните, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: Mg(OH)2 или Ва(OH)2; Cd(OH)2 или Sr(OH)2 ?

**Решение**. Ва и Мg являются элементами одной группы и имеют схожее электронное строение: Ва...6s2, Mg...3s2. Различие в том, что валентные электроны Mg расположены на третьем квантовом уровне, а Ва − на шестом. Поэтому у Ва сильнее выражены металлические свойства, чем у Mg (энергия ионизации уменьшается сверху вниз, атомный радиус увеличивается от Mg к Ва, связь электронов с ядром ослабевает, атом Ва легче отдает электроны, металлические свойства усиливаются). Следовательно, Ва(OH)2 − более сильное основание, чем Mg(OH)2.

Cd и Sr являются элементами одного периода (5-го) и одной группы (II). Но Cd − элемент побочной подгруппы, а Sr − главной. Электронная формула атомов: 38Sr...4s24p65s2 48Cd...4s24p64d105s2. Общим у этих элементов является наличие на внешнем уровне 2-х электронов. Но у Sr перед ними находится восьмиэлектронная оболочка, а у Cd − восемнадцатиэлектронная. Атомный радиус Sr больше, чем у Cd, а следовательно, энергия ионизации меньше, т.е. атом Sr легче отдает два электрона, чем атом Cd, металлические свойства у Sr выражены сильнее. Таким образом, Sr(OH)2 − более сильное основание, чем Cd(OH)2.

1. Большое значение для размеров атома и ионов имеют **эффекты экранирования и проникновения**. Имеется в виду, что внешние электроны экранируются от ядра внутренними. При этом **эффективный** (то есть действующий) заряд ядра уменьшается на единицу действием каждого электрона внутренних оболочек. Электроны валентных подоболочек более слабо экранируют друг друга от ядра. Таким образом, элементы одного периода имеют все более возрастающие эффективные заряды ядер, действующие на валентные электроны. Например, для Li эффективный заряд ядра равен +1 (два внутренних 1s2-электрона уменьшают заряд ядра от +3 до +1 ), для Be +2, для B +3, для C +4, для N +5, для O +6, для F +7 и для Ne +8. Этим объясняется рост потенциала ионизации и уменьшение радиуса атома в периоде. В то же время s-электроны сильнее проникают к ядру, чем p-электроны , а d и f – еще меньше, чем p. Поэтому устойчивость подуровней уменьшается в ряду s → p → d → f. [↑](#footnote-ref-2)