

Лекция 2

СТРОЕНИЕ АТОМА

Атом – это электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и электронной оболочки, заряженной отрицательно.

Носителем положительного заряда ядра являются протоны. Их число определяет величину заряда ядра и совпадает с порядковым номером химического элемента.

Основные характеристики элементарных частиц, образующих атом – протона, нейтрона и электрона, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Частица	Символ	Масса покоя		Заряд
		кг	Относительная масса	
протон	p^+	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1	+1
нейтрон	n^0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1	0
электрон	e^-	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0	-1

Масса электрона почти в 1840 раз меньше массы протона и нейтрона. Поэтому масса атома практически равна массе ядра – сумме масс протонов и нейтронов (**нуклонов**).

Важной характеристикой ядра является **массовое** число **A**, которое равно общему числу нуклонов – сумме протонов (**Z**) и нейтронов (**N**), входящих в состав ядра:

$$A = Z + N$$

Разновидности одного и того же химического элемента, отличающиеся массой атомов называются **изотопами**. Ядра атомов изотопов различаются числом нейтронов.

Так, изотопами водорода являются атомы с массовыми числами соответственно 1, 2 и 3:

${}^1\text{H}$	$({}^2\text{H}) {}^2\text{D}$	$({}^3\text{H}) {}^3\text{T}$
$p^+ (e^-)$	$(p^+ + n^0) e^-$	$(p^+ + 2n^0) e^-$
протий	дейтерий	тритий

Протий и дейтерий – стабильные изотопы, тритий – радиоактивен.

Преобразование химических элементов осуществляется в результате ядерных реакций. Состав ядра в результате химической реакции не изменяется.

Состояние электронов в поле ядра атома. Квантовые числа. Квантовые ячейки

Современная теория строения атома основана на законах, описывающих движение микрочастиц. В 20-е годы XX в. возник раздел физики, описывающий движение и взаимодействие микрочастиц, – *квантовая* (или *волновая*) механика. Она основывается на представлении о квантовании энергии, волновом характере движения микрочастиц и вероятностном методе описания микрообъектов.

Основной характеристикой, определяющей состояние электрона в поле ядра атома, в квантовой механике является энергия. Энергия электрона принимает не любые, а лишь определенные дискретные (квантующиеся) значения. Для полной характеристики энергетического состояния каждого электрона в атоме разработана система четырех параметров, называемых квантовыми числами.

Главное квантовое число n с точки зрения волновых представлений об электроне определяет, насколько удалено данное электронное облако от ядра. Чем больше значение n , тем слабее связан электрон с ядром, тем на более высоком энергетическом уровне он находится и тем большей энергией он обладает. Главное квантовое число может принимать значения целых чисел от 1 до ∞ , но для электронов в невозбужденных атомах, открытых до сих пор элементов, оно изменяется реально от 1 до 7. Энергетические уровни, для которых $n=1,2,3,4,5,6,7$, называются, соответственно, K, L, M, N, O, P, Q – уровнями, и характеризуют, практически, номер слоя электронов.

Орбитальное, или побочное, квантовое число ℓ характеризует различное энергетическое состояние электронов в пределах данного энергетического уровня, его значение определяет распределение электронов по подуровням данного уровня. С точки зрения волновых представлений орбитальное квантовое число ℓ характеризует форму электронного облака, пространственную область его наиболее вероятного нахождения. Для электронов, находящихся на энергетическом уровне с главным квантовым числом n , орбитальные квантовые числа ℓ могут принимать значения 0, 1, 2, 3...до $(n-1)$. Для s-электронов ($\ell=0$) характерна форма шара, для p-электронов – форма гантели, для d-электронов – четырехлопастного винта, для f-электронов эта форма еще сложнее.

Электроны, которым отвечают значения побочного квантового числа $\ell=0,1,2$ и 3, называются, соответственно, s-, p-, d- и f- электронами.

Электронное облако, форма которого определяется значением побочного квантового числа ℓ , а общий запас энергии – значением главного квантового числа n , называется **атомной орбиталью** (АО).

Главное квантовое число, n	Орбитальное квантовое число, ℓ	Обозначение орбитали (электронного облака)
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

Магнитное квантовое число m_ℓ характеризует пространственное расположение орбиталей. Оно определяет ориентацию электронного облака относительно произвольно выбранных направлений (взаимно перпендикулярных осей x , y , z) или относительно внешнего магнитного поля. Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-\ell$ до $+\ell$, включая и нуль, т.е. всего $(2\ell+1)$ значений, которым отвечают $(2\ell+1)$ энергетических состояний, возможных для электронов данного подуровня. Например, для f-электрона $\ell=3$, m_ℓ может иметь $(2\cdot 3+1)$ значений, а именно $m_\ell=-3,-2,-1,0,+1,+2,+3$.

Спиновое квантовое число m_s характеризует внутреннее движение электрона, приводящее к возникновению у последнего собственного магнитного поля. Спиновое квантовое число может принимать только 2 значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ в зависимости от того, параллельно или антипараллельно ориентируется собственное магнитное поле электрона относительно магнитного поля, обусловленного вращением электрона вокруг ядра.

Два электрона с одинаковыми значениями n , ℓ , m_ℓ , но с различными значениями m_s называют *спаренными или неподделённой парой* электронов ($\uparrow\downarrow$).

Распределение электронов в атомах элементов определяется тремя основными положениями: принципом наименьшей энергии, принципом запрета Паули, а также правилом Гунда.

Согласно **принципу наименьшей энергии**:

Размещение электронов должно отвечать наибольшей связи их с ядром, т.е. электрон прежде всего занимает такие положения, при которых он будет обладать наименьшим запасом энергии.

Так как энергия электрона, в основном, определяется значением главного квантового числа n и, в меньшей степени, значением побочного числа ℓ , согласно **правилам В.М.Клечковского**:

1. По мере увеличения заряда ядра атома заполнение подуровней осуществляется в таком порядке, при котором электрон в первую очередь поступает на подуровень, для которого значение суммы $(n+\ell)$ оказывается меньшим.

2. Если сумма $(n+\ell)$ оказывается одинаковой для двух или трех подуровней, то электрон в первую очередь поступает на подуровень с меньшим значением главного квантового числа.

Например, энергия электрона на подуровне 4s ($n+\ell=4+0=4$) меньше, чем на 3d ($n+\ell=3+2=5$). На подуровне 5s ($n+\ell=5+0=5$) энергия меньше, чем на 4d ($n+\ell=4+2=6$); на 5p ($n+\ell=5+1=6$) энергия меньше, чем на 4f ($n+\ell=4+3=7$).

Согласно **принципу запрета Паули (1925)**:

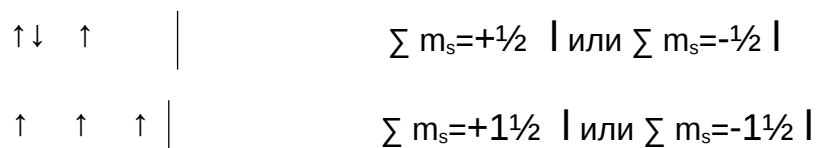
В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырёх квантовых чисел.

Паули установил, что максимальное количество электронов, которое может находиться на n -ном уровне, определяется по формуле $x=2n^2$. Так, на первом уровне может находиться не более двух электронов, на втором-8, на третьем-18, на четвертом-32, на пятом-50.

Третье теоретическое положение, которым руководствуются для выяснения электронной конфигурации атома – **правило Гунда**:

Электроны в пределах данного подуровня (s-, p-, d- или f-) располагаются так, чтобы сумма абсолютных значений спиновых квантовых чисел была максимальной.

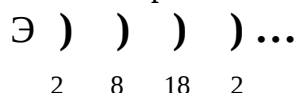
Например, для $2p^3$ возможны два варианта распределения трех электронов по ячейкам:



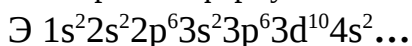
По правилу Гунда минимуму энергии будет отвечать второй вариант размещения электронов.

Состояние электронной оболочки можно выражать следующими способами:

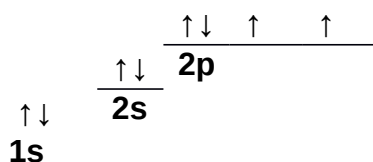
схема электронного строения



электронная формула



электронно-графическая формула



В зависимости от того, на какой подуровень поступил последний электрон при заполнении электронной оболочки атома, различают s-, p-, d-, f-элементы.

Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Современная формулировка периодического закона:

Свойства элементов, а также формы и свойства соединений этих элементов, находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов.

Существует более 400 вариантов изображения периодической системы Д.И. Менделеева. Наиболее распространены клеточные варианты, из них: восьми (короткий) –, восемнадцати (полудлинный) – и тридцатидвухклеточный (длинный), соответствующие электронным слоям из 8, 18, и 32 электронов.

Периодическое изменение свойств элементов при увеличении порядкового номера объясняется тем, что периодически повторяется строение внешнего электронного слоя в атоме.

В периодической таблице можно выделить горизонтальные и вертикальные ряды – **периоды и группы**.

Период – это последовательность элементов, атомы которых имеют одинаковое число электронных слоев (энергетических уровней), это число равно номеру периода.

В пределах одного периода у s- и p-элементов идет заполнение внешнего слоя, у d-элементов – предвнешнего, у f-элементов – третьего снаружи. Поэтому наиболее сильно отличаются по свойствам соседние s-(p-)элементы. У d-и f-элементов отличия в свойствах проявляются незначительно. d- и f-Элементы одного периода объединяются в семейства по 10 и 14 элементов, соответственно. Семейство 4f-элементов называют **лантаноидами**, семейство 5f-элементов называют **актиноидами**.

Группа – вертикальный ряд элементов, состоящий из двух подгрупп.

Положение в группах s-и p-элементов определяется общим числом электронов внешнего слоя. Эти элементы составляют **главную** подгруппу (подгруппа А).

Положение в группах d-элементов определяется общим числом s –электронов внешнего и d – электронов предвнешнего слоев. d-Элементы образуют **побочную**, или подгруппу В.

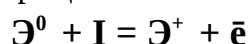
Поведение простых веществ и химических соединений в различных реакциях зависит от размеров (радиусов) их атомов. **Радиус атома** – это расстояние от ядра атома до области наибольшей электронной плотности внешнего слоя.

Атомные радиусы в подгруппах периодической системы возрастают с увеличением порядкового номера элемента, поскольку увеличивается число электронных уровней (оболочек), а с ним и эффективный радиус атома, эта закономерность сохраняется и для d – элементов. В периодах с увеличением порядкового номера радиусы атомов, как правило, уменьшаются. Объясняется это тем, что в пределах одного периода число электронных уровней не изменяется, в то время как заряд ядра увеличивается, и облака внешних электронов все с возрастающей силой притягиваются к ядру.

У переходных элементов, лантаноидов и актиноидов (т.е. у всех d- и f- элементов) радиус атома в пределах периода изменяется мало. Объясняется это тем, что нарастание заряда у атомов этих элементов в значительной степени компенсируется соответствующим увеличением отрицательного заряда в предвнешнем слое электронов и внешние электроны не испытывают притяжения со стороны ядра по мере усложнения структуры атома.

От размера атома или образованного им иона в наименьшей степени, чем от заряда ядра, зависит лёгкость, с которой этот атом или ион теряет или приобретает электроны. Критерием этой лёгкости являются **энергия (потенциал) ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность**.

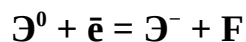
Энергией ионизации (I) называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома и превращения его в ион Э^+ :



Энергия ионизации атома сильно зависит от его электронной конфигурации. Завершенные слои проявляют повышенную устойчивость. Наименьшими значениями энергий ионизации обладают s-элементы первой группы (Li, Na, K). Энергии ионизации в пределах главных подгрупп с увеличением порядкового номера уменьшаются, а восстановительная способность (**металличность**) нейтральных атомов увеличивается. В периодах значение энергии ионизации, с возрастанием порядкового номера, увеличивается, а восстановительная способность нейтральных атомов уменьшается. Таким образом, среди s- и p- элементов наиболее сильные восстановители находятся слева внизу (лучший из них – франций), а наиболее слабые – справа вверху (особенно фтор, окислить который вообще не удастся). В

пределах декад переходных элементов (d- элементов), а также у лантаноидов и актиноидов (f- элементов) значение энергии ионизации с возрастанием порядкового номера постепенно увеличиваются, но незначительно, поскольку с возрастанием порядкового номера мало изменяются радиусы атома.

Сродством к электрону (F) называется энергия присоединения электрона к нейтральному атому Э^0 с превращением его в отрицательный ион Э^-



Чем больше сродство к электрону, тем выше окислительная способность (**неметалличность**) данного атома. Наибольшим сродством к электрону обладают р-элементы VII группы. Наименьшее сродство к электрону имеют атомы с конфигурацией $\dots s^2$ (Be, Mg, Zn) и $\dots s^2 p^6$ (Ne, Ar, Kr). Это служит доказательством повышенной устойчивости указанных электронных конфигураций.

Понятие **электроотрицательности (ЭО)** позволяет оценить способность атома данного элемента к оттягиванию на себя электронной плотности по сравнению с другими элементами соединения. Эта способность зависит от энергии ионизации и его сродства к электрону. Мерой электроотрицательности, по Малликену, является полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\text{ЭО} = \frac{1}{2} (I + F).$$

Чем выше значение ЭО для данного элемента, тем более выражены его неметаллические свойства, тем больше способность его атомов притягивать облака связевых электронов и приобретать отрицательный эффективный заряд.

Из вышесказанного следует, что в периоде, вследствие увеличения заряда ядра, усиливается притяжение электронов ядром, что приводит к (см.таблицу 2)

- уменьшению радиуса атома,
- увеличению энергии ионизации,
- увеличению сродства к электрону,
- увеличению электроотрицательности,
- уменьшению металличности,
- увеличению неметалличности.

Таблица 2

элементы	${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
r, нм	0,155	0,113	0,091	0,077	0,071	0,060	0,072	0,160
I, эВ	5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56
F, эВ	0,59	-0,19	0,30	1,27	-0,21	1,47	3,45	-0,57
ЭО**)	1,0	1,53	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	-

***) шкала электроотрицательности по Полингу.

В группе (сверху вниз) увеличение заряда ядра и увеличение количества электронных слоев приводит к увеличению атомного радиуса и ослаблению силы притяжения ядром электронов, что приводит к (см. таблицу 3):

- уменьшению энергии ионизации,

- уменьшению сродства к электрону,
- уменьшению электроотрицательности,
- увеличению металличности,
- уменьшению неметалличности.

Таблица 3

элементы	r, нм	I, эВ	F, эВ	ЭО
${}^3\text{Li}$	0,155	5,39	0,59	1,0
${}^{11}\text{Na}$	0,189	5,14	0,34	0,91
${}^{19}\text{K}$	0,236	4,34	0,50	0,81
${}^{37}\text{Rb}$	0,248	4,18	0,60	0,80
${}^{55}\text{Cs}$	0,268	3,89	0,39	0,72
${}^{87}\text{Fr}$	0,280	3,98	-	-