



Лекция 4

Строение атома.

**Периодический закон и
периодическая система**

Д.И. Менделеева.

Химическая связь.

Строение атома

$1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл = 1 ед. заряда

Частица (символ)	Местополож е-ние в атоме	Относитель- ный заряд	Относитель- ная масса (а.е. м.)
Протон (p)	В ядре	+1	1,00728
Нейтрон (n)	В ядре	0	1,00867
Электрон (e)	В оболочке ядра	-1	0,00055

Строение атома

Атомы одного и того же элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но различное число нейтронов в ядре (N), называются **ИЗОТОПАМИ**.

Например, изотопами элемента кальция являются ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p + 20n), ${}^{42}_{20}\text{Ca}$ (20p+22n) и ${}^{43}_{20}\text{Ca}$ (20p+23 n).

Строение атома

Сумму протонов (Z) и нейтронов (N), содержащихся в ядре атома, называют **массовым числом** (A).

Нижний индекс обозначает число протонов (Z), а разность между ними равна числу нейтронов

$$N = A - Z.$$

Строение атома

- **В основе квантовой теории электронного строения атома лежат следующие экспериментальные данные.**
- **1. Спектры атомов.**
- **Атомные спектры многих элементов имеют очень сложную структуру.** Атом может находиться в нескольких (многих) энергетических состояниях, но они не непрерывны, а прерывисты, то есть **квантованы**.
- **Атомная орбиталь (АО)** – область атомного пространства, в которой движется электрон. Форму АО характеризуют линиями и поверхностями с одинаковым значением ψ^2 , которую называют **плотностью электронного облака**.

Строение атома

• 2. Квантовые числа

• **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 ∞ ($n = 1, 2, 3, 4... \infty$). Иногда энергетические уровни обозначают буквами K, L, M, N.., которые соответствуют численным значениям 1, 2, 3, 4....

• Чем меньше n тем больше энергия

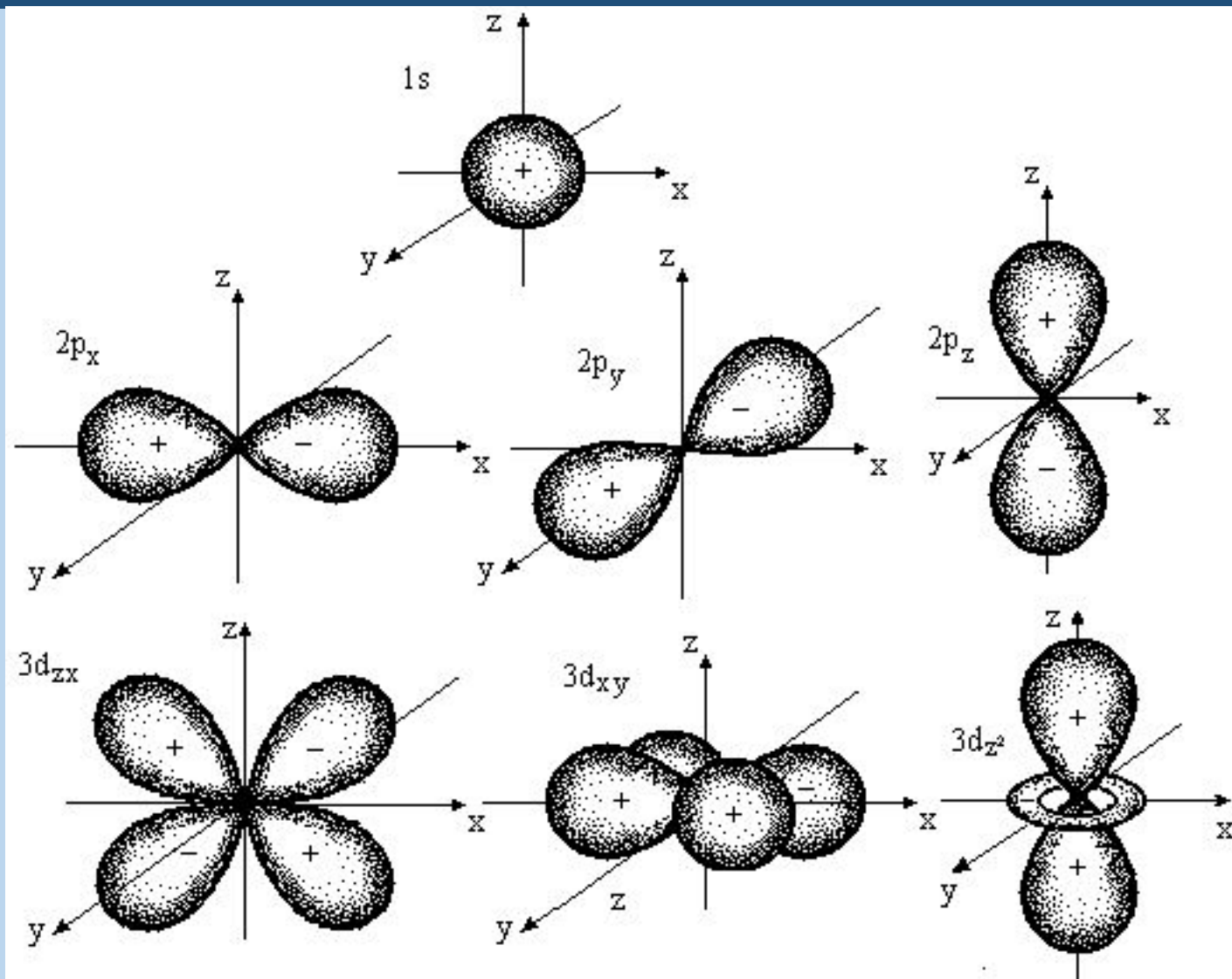
Строение атома

- **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:

$l = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4$
 $s \ p \ d \ f \ g$

Каждому значению l соответствует орбиталь определенной формы.

Формы атомных орбиталей



Строение атома

- **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 (p -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 $(2l + 1)$ значений m .

Строение атома

- **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 $-1/2$.**

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

- **Принцип наименьшей энергии.**
- **Электроны в атоме распределяются по орбиталям таким образом, что энергия атома оказывается наименьшей.**
- **Первое правило 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.**

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

• Второе правило Клечковского:

• 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 .

• С учетом правил Клечковского энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду

• $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s \leq 5f \leq 6d < 7p$

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

- **Принцип Паули** определяет емкость АО: в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.
- Таким образом, на одной АО, характеризуемой тремя квантовыми числами, может разместиться только два электрона с противоположными спинами

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

- 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 – $2n^2$ электронов.

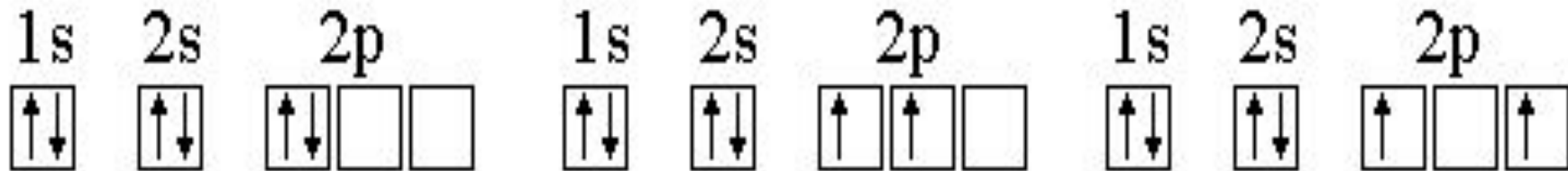
Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

- *Два правила Хунда описывают порядок заполнения электронами АО одного подуровня:*
- ***Первое правило Хунда:** в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния (АО) таким образом, чтобы сумма их спинов по абсолютной величине была максимальной. При этом энергия системы минимальна.*

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

Электронная конфигурация 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. $1s^2 2s^2 2p^2$. Графически 2p-подуровень можно изобразить тремя



Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

Второе правило Хунда:

минимальной энергией обладает состояние с максимальной (по абсолютной величине) суммой магнитных квантовых чисел.

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

Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

- Определим 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: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2} \underline{3d^3}$ (подчеркнуты незаконченные уровни и подуровни).
- Для **селена** ($Z = 34$) полная электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underline{4s^2} \underline{4p^4}$, незаконченным является четвёртый уровень.

Периодическая система и изменение свойств элементов

Свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра. (1869 г)

Периодическая система и изменение свойств элементов

Период соответствует постепенному заполнению электронами электронного уровня, характеризуемого главным квантовым числом n (равным номеру периода).

Периоды состоят из семейств s -, p -, d -, f -элементов.

Периоды располагают в параллельных строках так, чтобы элементы с одинаковым строением (одинаковые l и число электронов внешних подуровней n в Δ) располагались друг под другом, образуя

Периодическая система и изменение свойств элементов

*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 p-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 –

Устойчивость орбитальных электронных конфигураций

- Нарушения заполнения электронов в атоме 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 (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) и наполовину заполненные (p^3, d^5, f^7) конфигурации.**

Устойчивость орбитальных электронных конфигураций

- *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.*

Изменение свойств элементов в Периодической системе

- *Орбитальные конфигурации и первые энергии ионизации атомов.*
- *Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома называется энергией ионизации (I)*
- $\text{Э} + I_1 \rightarrow \text{Э}^+ + \text{e}^-$.
- *Отрыву первого электрона соответствует первая энергия ионизации I_1 , второго – вторая I_2 и т.д.*
- *Энергию ионизации выражают либо в кДж/моль, либо в электронвольтах (эВ).*

Изменение свойств элементов в Периодической системе

- **Сродство к электрону и электроотрицательность.**
- Энергия, которая выделяется при присоединении электрона к атому, называется сродством к электрону ($E_{сп}$) (кДж/моль или эВ).
- $\text{Э}^0 + e = \text{Э}^- + E_{сп}$.
- Величина $E_{сп}$,очевидно, равна по величине и обратна по знаку энергии ионизации отрицательно заряженного атома

Изменение свойств элементов в Периодической системе

- *Электроотрицательность (ЭО).*
- Согласно Полингу,
"электроотрицательность есть способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи".

Изменение свойств элементов в Периодической системе

- *Атомные и ионные радиусы*

- **Эффективные радиусы** - 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.

Химическая связь

Основные характеристики химической связи

- **Химическая связь** – это понижение энергии атомов при образовании молекулы или СЕ.
- **Энергия химической связи** может быть определена как энергия, необходимая для разрыва этой связи.
- Для двухатомной молекулы она равна энергии (энтальпии) диссоциации, например:
 - $\text{H}_2 = 2\text{H}, \quad \Delta H_0 = E_{\text{H-H}} = 432 \text{ кДж.}$

Свойства химической связи

Насыщаемость – это особое свойство химической связи: атом в молекуле или структурной единице (СЕ) обладает определенной валентностью и он может иметь небольшое число валентностей.

Вещества обладают определенными оптическими (цвет, спектры), электрическими (дипольный момент, заряды на атомах) и магнитными свойствами, которые должны быть объяснены с точки зрения их строения.

- В случае многоатомных молекул энергия связи зависит от состояния реагентов и продуктов. *Поэтому энергии последовательного разрыва одинаковых связей не равны между собой.*
- Химические связи между одними и теми же атомами в разных молекулах примерно одинаковы, если атомы находятся в одинаковых валентных состояниях.
- Под **валентным состоянием** атома понимают количество и вид химических связей, образуемых им в

Кратность связи

Энергии химических связей между одними и теми же двумя атомами могут различаться примерно в 2 и 3 раза. Это привело к введению представлений об ординарных (одиночных), двойных и тройных связях

$$E_{\text{C-C}} \approx 350,$$

$$E_{\text{C=C}} \approx 600,$$

$$E_{\text{C}\equiv\text{C}} \approx 820 \text{ кДж/моль}$$

Длина связи

- Длина связи равна расстоянию между центрами соседних атомов в молекуле.
- Длину связи можно приблизительно определять путем сложения соответствующих радиусов атомов или ионов:
- $d_{A-B} \approx r_A + r_B \approx (d_{A-A} + d_{B-B}) / 2$
- Длины связей зависят от валентного состояния атомов, то есть, например, от кратности связи: $d_{C-C} \approx 154$ пм, $d_{C=C} \approx 134$ пм и $d_{C \equiv C} \approx 120$ пм.
- Сравнение длин связей с их энергиями показывает, что между ними существует

Валентные углы

Валентные углы – углы между связями, образуемыми одним атомом в молекуле или СЕ. Они зависят от природы атомов и характера химической связи.

Молекулы состава AB_2 могут быть линейными (CO_2) или угловыми (H_2O), AB_3 – треугольными (BF_3) и пирамидальными (NH_3), AB_4 – тетраэдрическими (CH_4), или квадратными ($PtCl_4$)⁻, или пирамидальными ($SbCl_4$)⁻, AB_5 – тригонально-бипирамидальными (PCl_5), или тетрагонально-пирамидальными (BrF_5), AB_6 – октаэдрическими (AlF_6)³⁻ и т.д.

Спектры молекул

Спектры молекул обычно представляют собой зависимость интенсивности (I) поглощения или излучения веществом энергии (в виде фотонов, электронов или ионов) от энергии внешнего воздействия на вещество.

Магнитные свойства

- Существует два основных типа взаимодействия вещества с магнитным полем.
- 1. *Парамагнитное взаимодействие* – атомы и молекулы вещества имеют неспаренные электроны, вещество намагничивается в магнитном поле и втягивается между полюсами магнита.
- 2. *Диамагнитное взаимодействие* – в атомах и молекулах вещества все электроны спарены, магнитные моменты скомпенсированы, вещество не намагничивается, но испытывает слабое

Магнитные свойства

К парамагнитным веществам относятся все атомы (Li, B, N, F и т.д.), а также молекулы (NO , NO_2 , CO^+ , N_2^+ , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) с нечетным числом электронов.

Некоторые молекулы и вещества, имеющие четное число электронов, также парамагнитны (O_2 , F_2^{2+} , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и т.д.)

Современные теории химических связей. Общие принципы квантово-механических теорий

- Применяют два подхода к анализу химических связей.
- 1) В *методе валентных связей (ВС)* вначале рассматриваются взаимодействия только между парами атомов. Химические связи в молекуле представляются как совокупность локализованных связей.
- 2) В *методе молекулярных орбиталей (МО)* рассматривается распределение электронной плотности между всеми ядрами, а молекулярные орбитали охватывают все ядра, то есть в методе МО связи изначально

Теория валентных связей

- Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется *ковалентной*.
- По мере сближения атомов, их электроны начинают притягиваться не только ядром своего атома, но и ядром другого атома. Атомные орбитали начинают перекрываться, и появляется вероятность одновременного появления обоих электронов в области перекрывания.

Представление о донорно-акцепторной связи

В случае молекулы CO донорно-акцепторная связь образуется за счет электронной пары валентной оболочки атома кислорода и пустой АО атома углерода. Атом кислорода при этом называют донором, а углерода – акцептором электронной пары.

Основные свойства ковалентной связи – насыщаемость и направленность

Из рассмотренных выше механизмов образования связи следует, что с точки зрения метода ВС максимально возможное число ковалентных связей (максимальная ковалентность) определяется не только числом валентных электронов, но и общим числом валентных орбиталей.

Ограничение числа химических связей атома, вызванное ограниченным числом валентных электронов и орбиталей, называют **насыщаемостью** ковалентной химической связи.

Основные свойства ковалентной связи – насыщаемость и направленность

Направленность химической связи определяется направленностью в пространстве всех АО с $l > 0$.

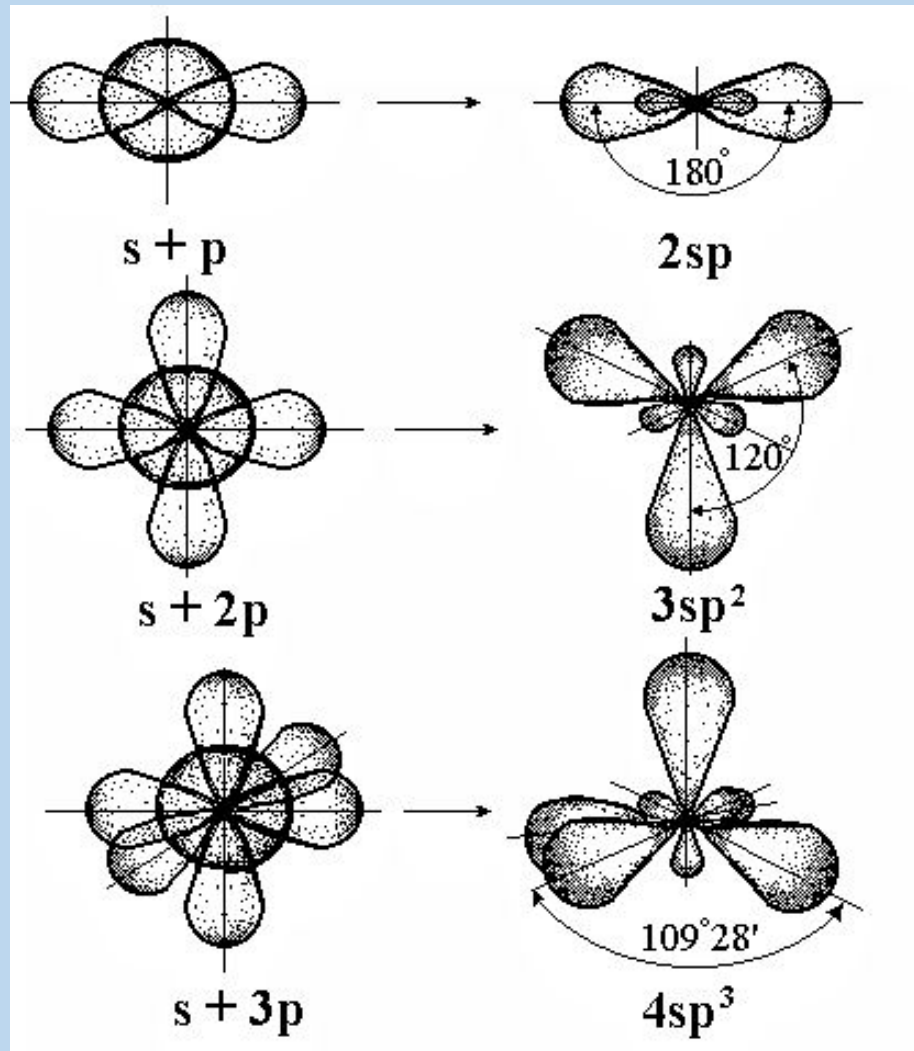
Так как лепестки p-орбиталей расположены под углом 180° , а сами p_x -, p_y - и p_z -АО расположены под углами 90° , то следует ожидать, что такие углы будут и в молекулах.

Для объяснения углов между связями введено представление о **гибридизации атомных орбиталей**, то есть о перемешивании орбиталей с различными

Гибридизация

- sp – линейная (180°),
- sp^2 – треугольная (120°),
- sp^3 – тетраэдрическая ($109^{\circ}28'$).
- sp^3d^2 – октаэдрическая (90°),
- sp^3d – треугольно-бипирамида́льная (90 и 120°),
- sp^2d – квадратная (90 и 180°)

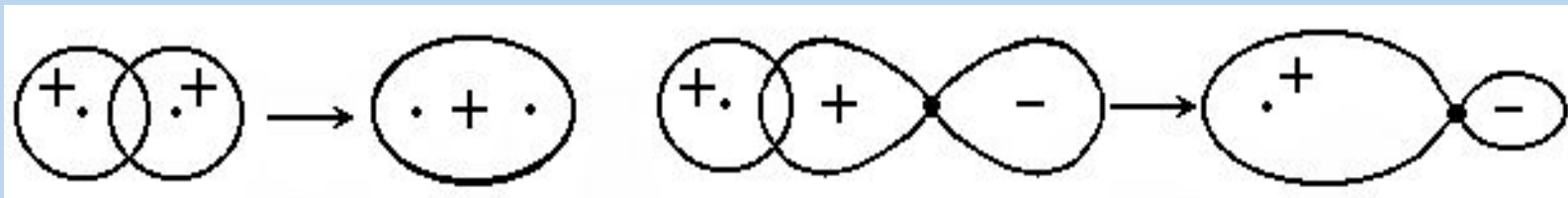
Гибридизация



Связь пространственной конфигурации молекул и ионов с типом гибридизации орбиталей

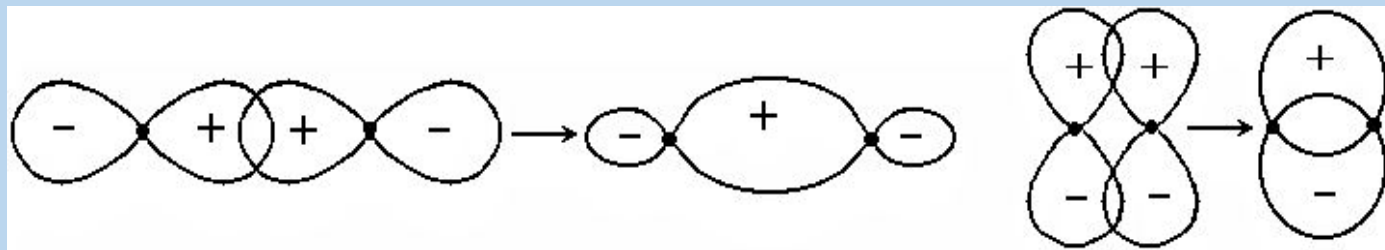
Тип гибридизации	Пространств. конфигурация молекулы	Тип соединений	Примеры
sp	линейная	AB_2	BeF_2 ; $HgCl_2$
sp^2	плоский треугольник	AB_3	BF_3 ; $(CO_3)^{2-}$; SO_3
sp^3	тетраэдр	AB_4	CH_4 ; $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
sp^2d	квадрат	AB_4	$[PdCl_4]^{2-}$
sp^3d^2	октаэдр	AB_6	SF_6 ; $[CoF_6]^{3-}$

σ -связями (перекрыванием) называют связи (перекрывание), образующиеся при перекрывании АО, имеющих цилиндрическую симметрию относительно линии связи (знак и величина волновой функции не изменяются при повороте на любой угол).



s + s

s + p



- Между двумя атомами, в соответствии с рассматриваемым методом ВС, может быть только одна связь σ -типа.
- **π -связью** (перекрыванием) называют связь, образующуюся при перекрывании облаков, имеющих плоскость симметрии, но не имеющих цилиндрической симметрии. В этом случае электронные плотности располагаются вне линии связи с двух ее сторон; таких связей между двумя атомами может быть несколько.

Энергия, кратность и длина связи

- ***Чем больше кратность, тем меньше длина и больше энергия связи; при одинаковой кратности – чем меньше длина, тем больше энергия связи.***

Типы химической связи

- 1) *Ковалентная связь*
- 2) *ионная связь*
- 3) *металлическая связь*
- 4) *межмолекулярные взаимодействия:*
 - *ориентационное взаимодействие,*
 - *индукционное взаимодействие,*
 - *дисперсионное взаимодействие*