



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

• Чем меньше  $n$ , тем больше энергия

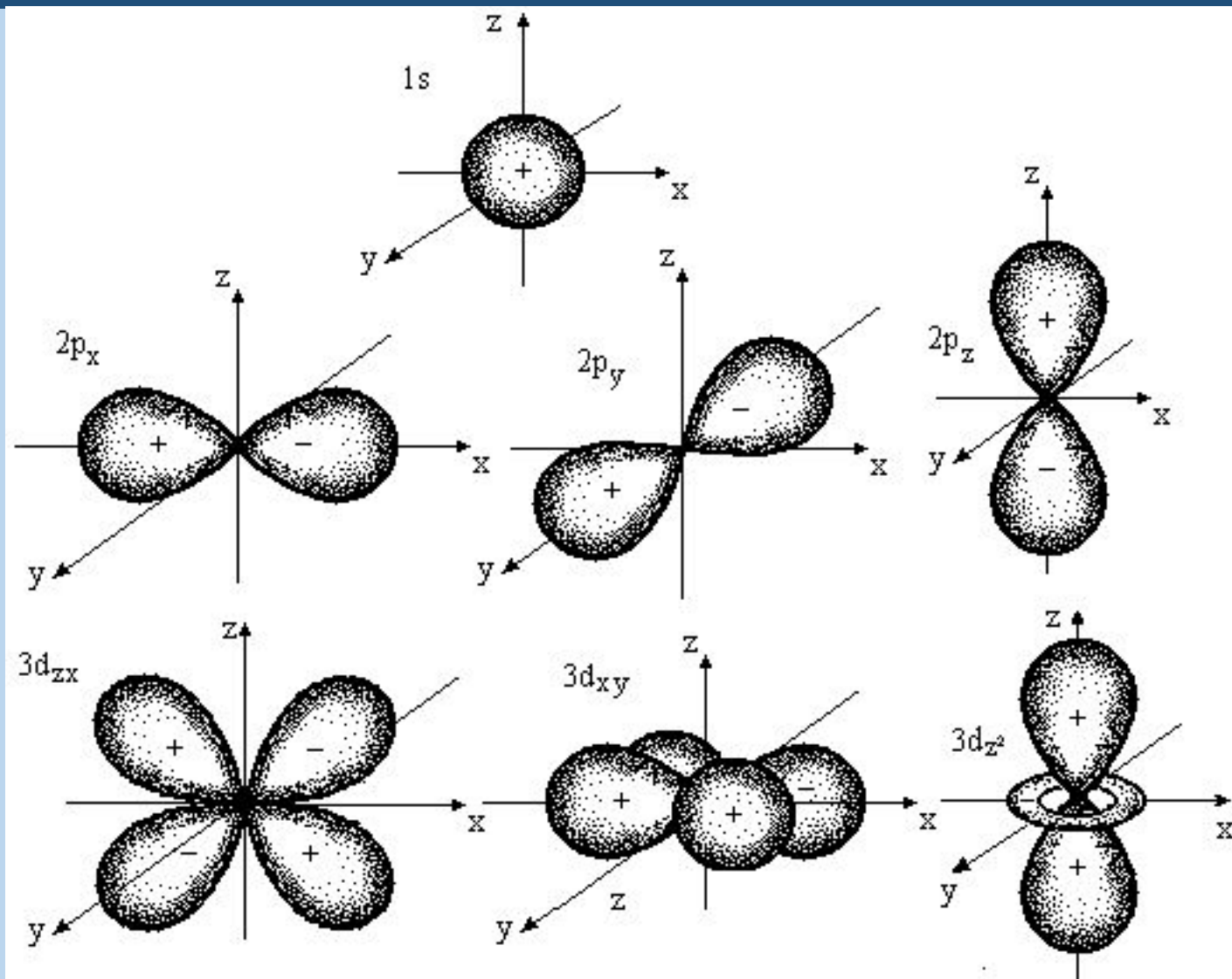
# Строение атома

- **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:

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

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.

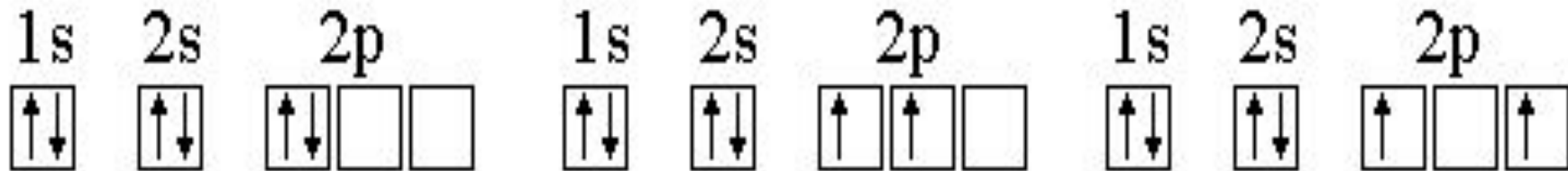
# Заполнение атомных орбиталей электронами в многоэлектронном атоме

- **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  $\Delta$ ) 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 – ...2s<sup>1</sup>, 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 ( $E_{ср}$ ) (кДж/моль или эВ).
- $\mathbf{\overset{0}{Э} + e = \overs{-}{Э} + E_{ср}}$  .
- Величина  $E_{ср}$  ,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 ( $PtCl_4$ )<sup>-</sup>, или пирамидальными ( $SbCl_4$ )<sup>-</sup>,  $AB_5$  – тригонально-бипирамидальными ( $PCl_5$ ), или тетрагонально-пирамидальными ( $BrF_5$ ),  $AB_6$  – октаэдрическими ( $AlF_6$ )<sup>3-</sup> 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 ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) с нечетным числом электронов.

Некоторые молекулы и вещества, имеющие четное число электронов, также парамагнитны ( $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  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  $l > 0$ .

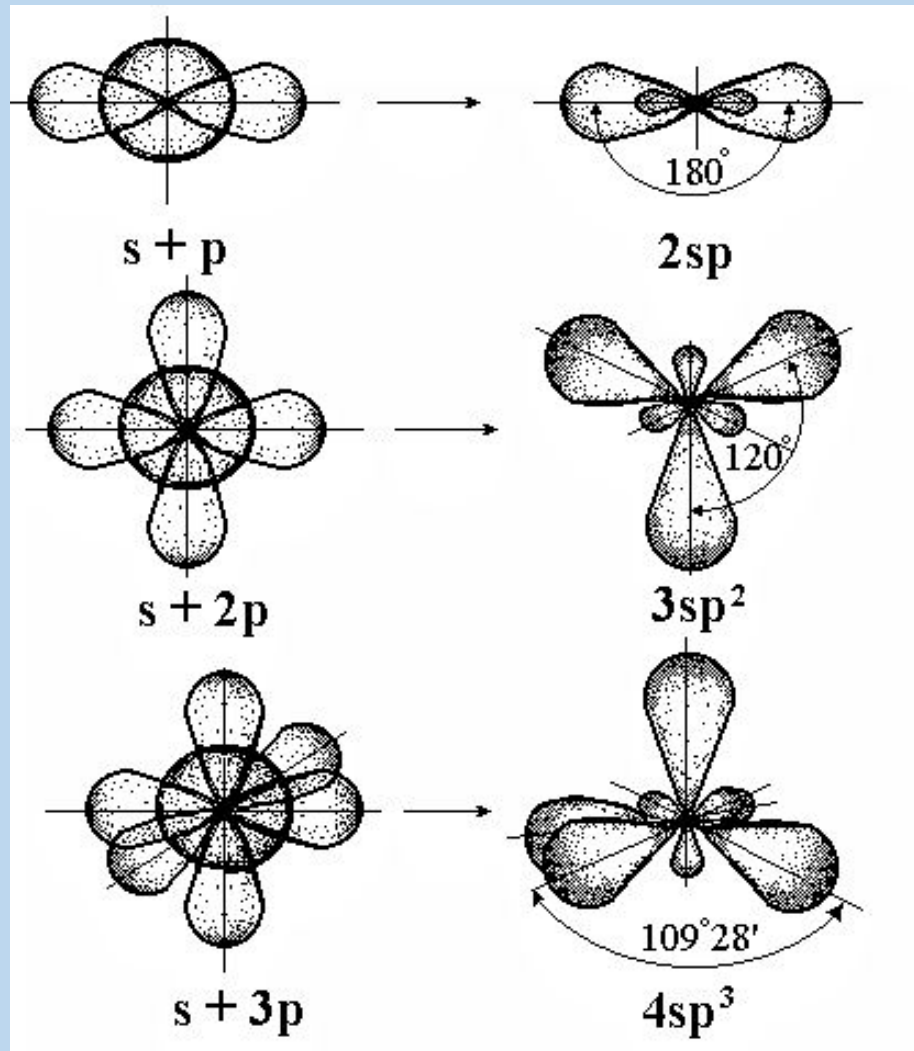
Так как лепестки p-орбиталей расположены под углом  $180^\circ$ , а сами  $p_x$ -,  $p_y$ - и  $p_z$ -АО расположены под углами  $90^\circ$ , то следует ожидать, что такие углы будут и в молекулах.

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

# Гибридизация

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

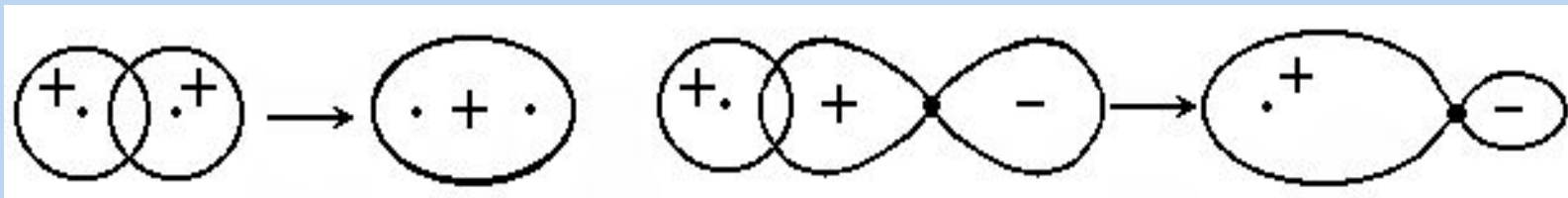
# Гибридизация



# Связь пространственной конфигурации молекул и ионов с типом гибридизации орбиталей

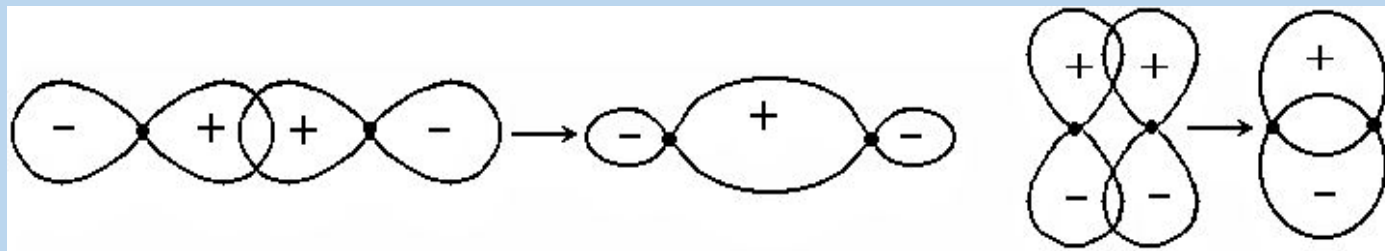
Тип гибридизации	Пространств. конфигурация молекулы	Тип соединений	Примеры
$sp$	линейная	$AB_2$	$BeF_2$ ; $HgCl_2$
$sp^2$	плоский треугольник	$AB_3$	$BF_3$ ; $(CO_3)^{2-}$ ; $SO_3$
$sp^3$	тетраэдр	$AB_4$	$CH_4$ ; $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
$sp^2d$	квадрат	$AB_4$	$[PdCl_4]^{2-}$
$sp^3d^2$	октаэдр	$AB_6$	$SF_6$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

**$\sigma$ -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  $\sigma$ -типа.
- **$\pi$ -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*