

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ.

Если для характеристики атомной орбитали достаточно значений трех квантовых чисел:  $n, l, m_l$ , то для описания электрона требуется еще одно – *спиновое*.

Любое устойчивое состояние электрона в атоме характеризуется определенными значениями четырех квантовых чисел  $n, l, m_l$  и  $m_s$ .

Квантовые числа принимают значения целых чисел, каждое из которых отличается от соседнего на единицу.

# КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

**Главное квантовое число  $n$**  характеризует общую энергию электрона в атоме. Оно может принимать значения целых чисел: **1, 2, 3 ...  $n$ .**

**Орбитальное квантовое число  $l$**  определяет форму орбитали, а следовательно и электронного облака. Оно может принимать значение от нуля до  $n-1$ :

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$$

Атомные орбитали, которым отвечают значения  $l$ , равные 0, 1, 2 и 3, называются соответственно  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталями.

В графических схемах электронного строения атомов каждая орбиталь обозначается символом  $\square$ .

# КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

**Магнитное квантовое число  $m_l$**  характеризует пространственное расположение орбиталей (облаков). Оно может принимать все целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая ноль:

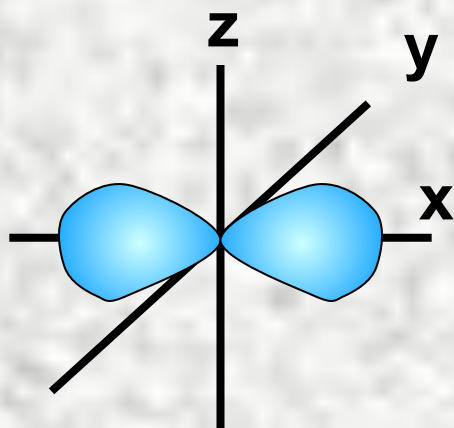
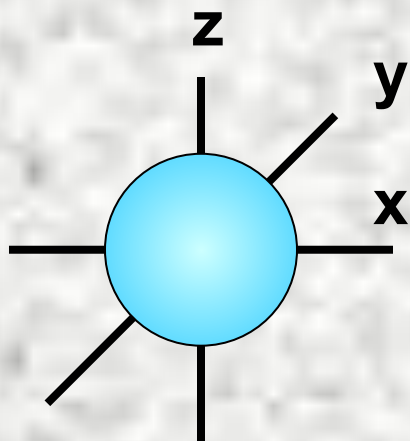
$$m_l = -l \dots 0 \dots +l$$

Например, при  $l = 2$  имеем

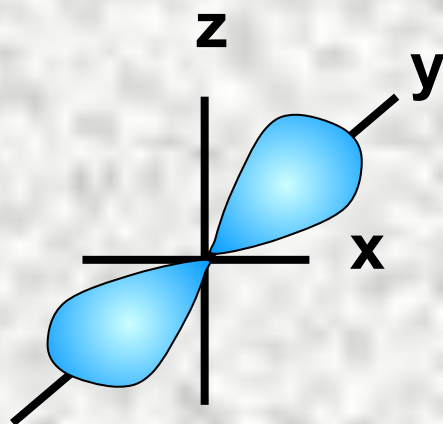
$$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$$

**Спиновое квантовое число  $m_s$**  может иметь всего два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$

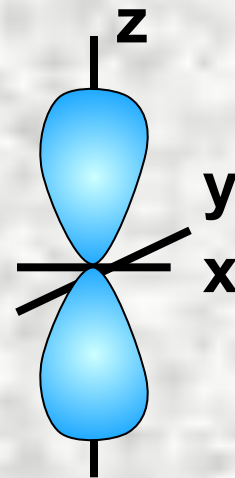
# ФОРМЫ $s$ -, $p$ - ОРБИТАЛЕЙ



$P_x$



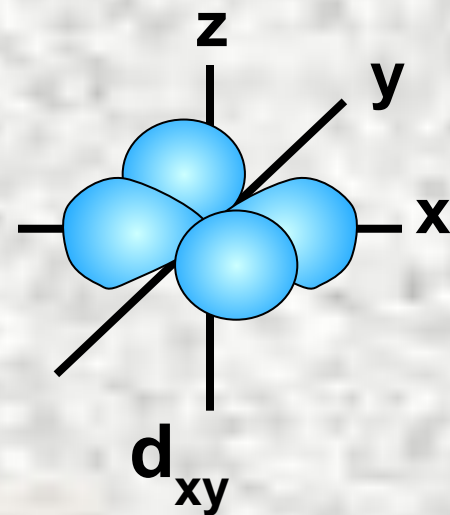
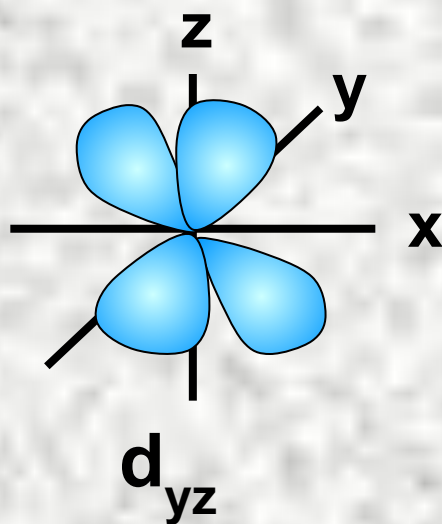
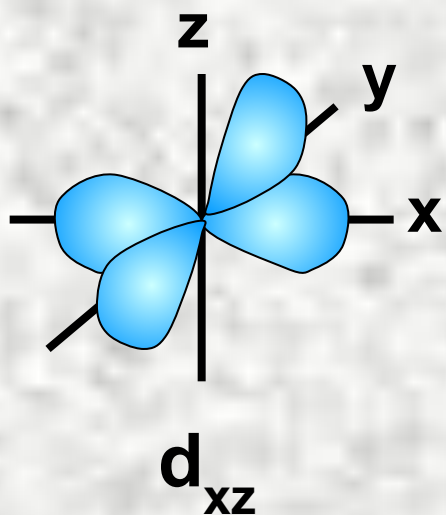
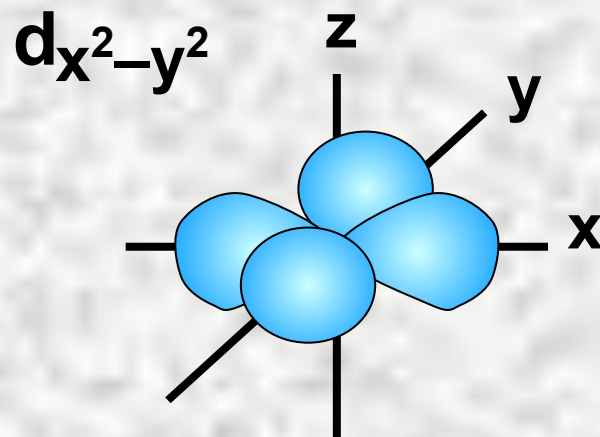
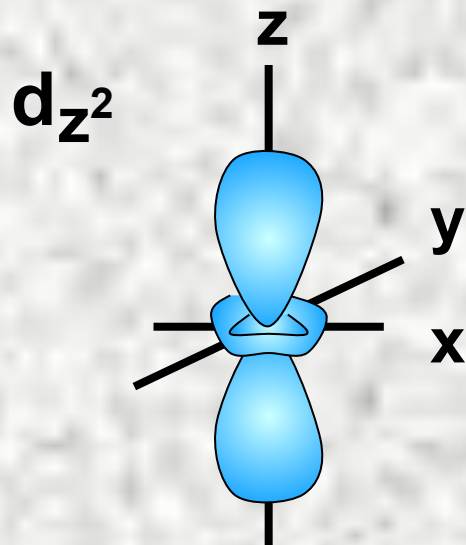
$P_y$



$P_z$

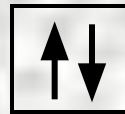


# ФОРМЫ $d$ - ОРБИТАЛЕЙ



# ПРИНЦИП ПАУЛИ

Согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором квантовых чисел. Из этого следует, что каждая атомная орбиталь может быть занята не более чем двумя электронами, причем их спиновые квантовые числа должны быть различными, что символически обозначают так:



Максимальное число электронов равно:

а) на подуровне:  $X_l = 2(2l + 1)$ ;

б) на уровне:  $N = 2n^2$

# ПРИНЦИП НАИМЕНЬШЕЙ ЭНЕРГИИ (ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО)

Устойчивому (невозбужденному) состоянию многоэлектронного атома отвечает такое распределение электронов по АО, при котором энергия атома минимальна. Поэтому АО заполняются в порядке последовательного возрастания их энергий.

Порядок заполнения электронами АО определяется правилами Клечковского, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений как главного  $n$ , так и орбитального  $l$  квантовых чисел.

# ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО

Согласно этим правилам, АО заполняются электронами в порядке последовательного увеличения суммы  $n + l$  (**1-е правило Клечковского**), а при одинаковых значениях этой суммы — в порядке последовательного возрастания главного квантового числа (**2-е правило Клечковского**).



# ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО

**Пример 1.** Какой подуровень заполняется в атоме электронами после заполнения подуровня  $4p$ ?

# ПРАВИЛА КЛЕЧКОВСКОГО

## Решение 1.

Подуровню  $4p$  отвечает сумма  $n + l$ , равная  $4 + 1 = 5$ . Такой же суммой  $n + l$  характеризуются подуровни  $3d$  ( $3 + 2 = 5$ ) и  $5s$  ( $5 + 0 = 5$ ). Однако состоянию  $3d$  отвечает меньшее значение  $n$  ( $n = 3$ ), чем состоянию  $4p$ ; поэтому подуровень  $3d$  будет заполняться раньше, чем подуровень  $4p$ . Следовательно, после заполнения подуровня  $4p$  будет заполняться подуровень  $5s$ , которому отвечает на единицу большее значение  $n$  ( $n = 5$ ).

# П Р А В И Л О Х У Н Д А

Размещение электронов по АО в пределах одного энергетического подуровня определяется п р а в и л о м Хунда, согласно которому минимальной энергии атома соответствует такое распределение электронов по АО данного подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально;

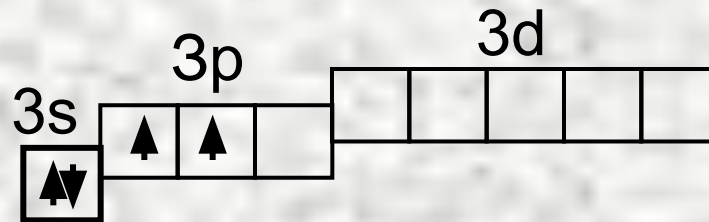
**Пример 2.** Составить электронную формулу атома кремния и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей этого атома в нормальном и в возбужденном состояниях.

# ПРАВИЛО ХУНДА

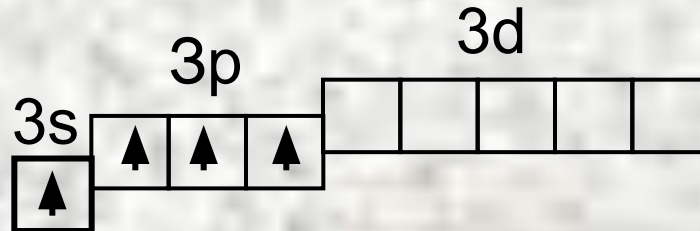
## Решение 2.

Составляем электронную формулу атома кремния.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Валентными орбиталями в этом атоме являются орбитали внешнего (третьего) электронного слоя, т. е. 3s-, 3p- и незаполненные 3d-орбитали. Графически схема заполнения электронами этих орбиталей имеет следующий вид:

а) в нормальном состоянии



б) в возбужденном состоянии





# ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ АТОМОВ

Электронные формулы – это условная запись распределения электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням

В электронных формулах буквами s, p, d, f обозначаются энергетические подуровни. Цифры впереди букв означают энергетический уровень, в котором находится данный электрон, а индекс вверху справа – число электронов на данном подуровне.

Например, запись  $5p^3$  означает, что на p – подуровне пятого энергетического уровня располагаются три электрона.

# ЭЛЕКТРОННЫЕ ФОРМУЛЫ АТОМОВ

При составлении электронной формулы атома любого элемента нужно руководствоваться следующей последовательностью:

1. Определить порядковый номер элемента ( $Z$ , следовательно, число электронов в атоме);
2. Определить число энергетических уровней, на которых будут располагаться электроны (по номеру периода);
3. Распределить электроны по подуровням и уровням, руководствуясь требованиями основных положений: *принципа Паули, принципа наименьшей энергии и правила Хунда* .





# ЧЕТЫРЕ ТИПА ЭЛЕМЕНТОВ

В зависимости от того, какой подуровень заполняется электронами, все элементы делятся на четыре типа (семейства):

1) s – элементы: заполняется s-подуровень внешнего уровня. Их общая формула:

$$\dots nS^{1-2} \quad n - \text{номер периода}$$

К s–элементам относятся первые два элемента каждого периода.

2) p – элементы: заполняется P- подуровень внешнего уровня. Их общая формула:

$$\dots nS^2 n P^{1-6}$$

К p – элементам относятся последние шесть элементов каждого периода (кроме 1-ого и 7-ого).



## ЧЕТЫРЕ ТИПА ЭЛЕМЕНТОВ

3) ***d* – элементы**: у них заполняется *d*- подуровень второго снаружи уровня. Их общая формула:

$$\dots (n-1) d^{1-10} nS^2$$

На наружном уровне у них 2 иногда 1 электрон ( $s^{1-2}$ ).

**К *d*-элементам относятся 10 элементов больших периодов, расположенных между *s*- и *p*- элементами.**

4) ***f* – элементы**: у них заполняется *f*- подуровень третьего снаружи уровня. Их общая формула:

$$\dots (n-2) f^{1-14} ns^2 \quad \text{или} \quad (n-2) f^{1-14} (n-1) d^1 nS^2$$

**К *f*-элементам относятся лантаноиды и актиноиды.**

# ЧЕТЫРЕ ТИПА (СЕМЕЙСТВА) ЭЛЕМЕНТОВ

1. **s** – элементы ...  $ns^{1-2}$

2. **p** – элементы ...  $ns^2 n p^{1-6}$

3. **d** – элементы ...  $(n-1) d^{1-10} ns^2$

4. **f** – элементы ...  $(n-2) f^{1-14} ns^2$

или ...  $(n-2) f^{1-14} ns^2$

# Составление электронных конфигураций атомов без помощи таблицы Менделеева

**Для этого нужно знать:**

1. Сколько элементов содержится в периоде:

№ периода	Число элементов в периоде	
1	2	
2	8	$\sum^{1-3} = 18$
3	8	
4	18	$\sum^{1-4} = 36$
5	18	$\sum^{1-5} = 54$
6	32	$\sum^{1-6} = 86$
7	<b>не закончен</b>	

## Составление электронных конфигураций атомов без помощи таблицы Менделеева

---

2. Что **первые два** элемента в периоде- это **S-элементы**.
3. **Последние шесть** элементов каждого периода (кроме 1-го и 7-го) - это **p-элементы**.
4. **10 элементов** (начиная с 3-го) больших периодов – это **d-элементы**.
5. После лантана ( ${}_{57}\text{La}$ ) следуют **4f-элементы**.
6. После актиния ( ${}_{89}\text{Ac}$ ) следуют **5f-элементы**



## Составление электронных конфигураций атомов без помощи таблицы Менделеева

---

**Пример:** Составить электронную конфигурацию  $_{27}\text{Э}$ .

**Решение:** 1) Определим в каком периоде находится элемент:  $18 < 27 < 36$ , значит это элемент 4-го периода;

2) Определим какой по счету он в периоде:  $27-18=9$ , значит это 9-й элемент 4-го периода;

3) Учитывая, что первые два элемента в периоде относятся к **s**-элементам, делаем вывод, что это 7-ой **d**-элемент 4-го периода;

4) Общая формула **d**-элементов:  $\dots(n-1)d^{1-10}ns^2$

5) Значит формула элемент  $_{27}\text{Э}$  :  $(n-1)d^{1-10}ns^2 = 3d^74s^2$

# ПРИМЕРЫ и ЗАДАЧИ

**Пример 3.** Имеется ли d-подуровень на втором энергетическом уровне?

**Пример 4.** Почему число АО на L-уровне равно четырем?

# ПРИМЕРЫ и ЗАДАЧИ

**Решение 3.** Нет, так как для d-подуровня  $l = 2$ , что возможно только для значений  $n > 3$ .

**Решение 4.** Каждая АО характеризуется тремя значениями квантовых чисел:  $n, l, m_l$ . Уровень  $L$  ( $n = 2$ ) имеет два подуровня:  $l = 0$  и  $l = 1$ . При  $l = 0$  имеется единственное значение  $m_l = 0$  (одна АО), а при  $l = 1$  имеется три значения  $m_l = -1, 0, +1$  (всего три АО), следовательно, общее число АО на  $L$ -уровне равно четырем.

# ПРИМЕРЫ и ЗАДАЧИ

**Пример 5.** Каково максимальное число ориентаций  $f$ -орбиталей в пространстве?

**Пример 6.** Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел:  $l, m_l, m_s$  ?



## ПРИМЕРЫ и ЗАДАЧИ

**Решение 5.** Так как при  $l = 3$  ( $f$ -подуровень) имеется семь значений квантового числа  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ , характеризующих ориентацию электронных облаков в пространстве, то число ориентаций  $f$ -орбиталей равно семи.

**Решение 6.** Да, возможно, это не противоречит принципу Паули. Например, для первого электрона  $n=1, l = 0$  ( $s$ -электрон),  $m_l = 0, m_s = + 1/2$  и для второго  $n = 2, l = 0$  ( $s$ -электрон),  $m_l = 0, m_s = + 1/2$ .

# ПРИМЕРЫ и ЗАДАЧИ

**Пример 7.** Запишите электронную конфигурацию двухзарядного положительного иона олова  $\text{Sn}^{2+}$  и четырехзарядного  $\text{Sn}^{4+}$ . Как соотносятся энергии ионизации у этих ионов и их радиусы?

# ПРИМЕРЫ и ЗАДАЧИ

## Решение 7.

Электронная конфигурация атома олова Sn —  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ , так как олово расположено в 5 периоде и IVA-подгруппе. При ионизации электроны удаляются именно с внешнего уровня, где они наиболее удалены от ядра атома. Следовательно, электронная конфигурация ионов  $\text{Sn}^{2+}$  —  $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^0$  и  $\text{Sn}^{4+}$  —  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^05p^0$ .

**Энергией ионизации** называют энергию, которую нужно затратить для отрыва электрона от атома с превращением последнего в положительно заряженный ион. Энергию ионизации обычно выражают в электрон-вольтах (эВ).  $1 \text{ эВ} = 96,48 \text{ кДж/моль}$

# ПРИМЕРЫ и ЗАДАЧИ

## Решение 7.

При удалении электронов от ядра в процессе ионизации необходимо затратить энергию ионизации, причем тем большую, чем больше заряд иона. Поэтому энергии ионизации соотносятся как  $I_1 < I_2 < I_4$ .

Удаление электронов из нейтрального атома при образовании положительных ионов уменьшает их радиусы вследствие уменьшения периферийной электронной плотности и большего притяжения оставшихся электронов к ядру из-за уменьшения межэлектронного отталкивания. Действительно, по табличным данным радиус атома олова  $r(\text{Sn}) = 0,158$  нм, иона  $r(\text{Sn}^{2+}) = 0,102$  нм, иона  $r(\text{Sn}^{4+}) = 0,067$  нм.