

## ЛЕКЦИЯ № 3

### Структура ПС.

#### 3.1. Строение атомов и Периодическая система Д.И.Менделеева.

Типы ПС: 8-клеточная (короткопериодная), полудлинный вариант, длинный вариант

Период и группа: -главная (s,p)  
-побочная (d,f)

s-p-d-f-элементы.

*Следствиями решения уравнения Шредингера являются следующие закономерности:*

1. При заполнении любого электронного уровня и подуровня устойчивость электронной конфигурации в общем растет, так что наиболее устойчивы полностью заполненные оболочки:  $s^2, p^6, d^{10}$ , наименее устойчивы :  $p^1, d^1, p^5, d^9, f^{13}$ .
2. Повышенной устойчивостью обладают также подуровни, заполненные наполовину:  $p^3, d^5, f^7$ , а пониженной –  $p^2, p^4, d^4, d^6, f^6, f^8$ .

Эти правила приводят к вторичной периодичности и нерегулярности свойств элементов внутри подгрупп. (Бирон – кафедра ОНХ ТПУ).

#### 3.2. Изменение характеристик элементов в Периодической системе.

- размер атома – R - радиус
- $E_{и}$  – энергия ионизации
- $\chi$  – электроотрицательность (1-4); физические и химические свойства этих параметров.

## Размеры атомов и ионов $|\Psi|^2$

Эффективные радиусы атомов и ионов. Орбитальные радиусы атомов- по последнему электрону ( $|\Psi|^2$ ), 90% электронной плотности

1. Радиусы атомов и ионов в общем ↓ вдоль периодов.
2. Радиусы одноатомных катионов меньше, а анионов – больше, чем радиус соответствующего нейтрального атома.

$$R(\text{F}) = 0.64; R(\text{F}^-) = 1.36; R(\text{Na}) = 1.54; R(\text{Na}^+) = 0.95 \text{ \AA}; \quad 1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ м.}$$

3. Радиусы атомов и ионов элементов подгрупп Периодической системы растут с увеличением порядкового номера элемента  $R = f(n)$ . В побочных подгруппах рост R имеет место только между 1-ым и 2-ым периодами (Cr – 1.27; Mo – 1.40 \AA), а между вторым и третьим – может быть или небольшой рост, или уменьшение: Ti ~ 1.46; Hf ~ 1.59 \AA, W, Hf – f – сжатие.

1) Энергия ионизации ( $E_{\text{и}}$ ) –  $\text{Э}^0 - e \rightarrow \text{Э}^+ + \Delta H$  кДж/моль.

- в периодах  $E_{\text{и}} \uparrow$ ,
- в главных подгруппах  $E_{\text{и}} \downarrow$ ,
- в побочных п/г  $E_{\text{и}} \uparrow$ .

2) Энергия сродства к электрону ( $E_{\text{ср}}$ ) –  $\text{Э}^0 + e \rightarrow \text{Э}^- - \Delta H$  кДж/моль

3) Электроотрицательность ( $\chi$ )- согласно Полингу  $\chi$ – есть способность атома в молекуле притягивать к себе электроны

$$\chi = K \frac{E_{\text{и}} + E_{\text{ср}}}{2}, \quad \text{у Li} \cdot \chi = 1 \quad (\text{Rb, Cs, Fr}) \rightarrow 0.80$$

$$\text{у F} \cdot \chi = 4.$$

## Шкала электроотрицательности.

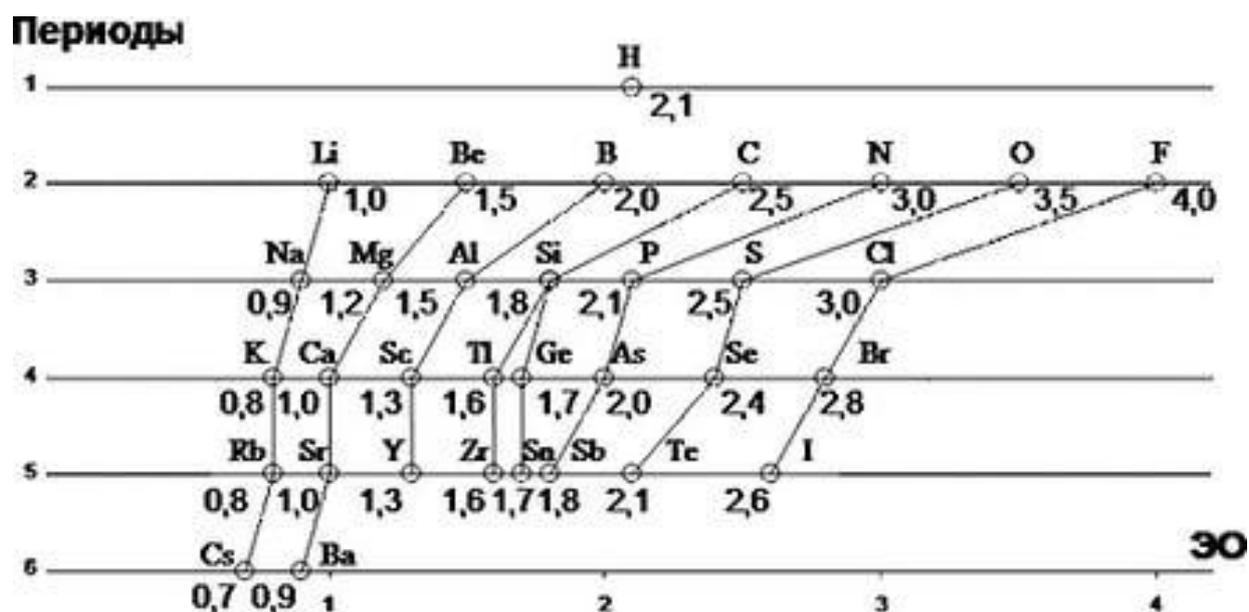


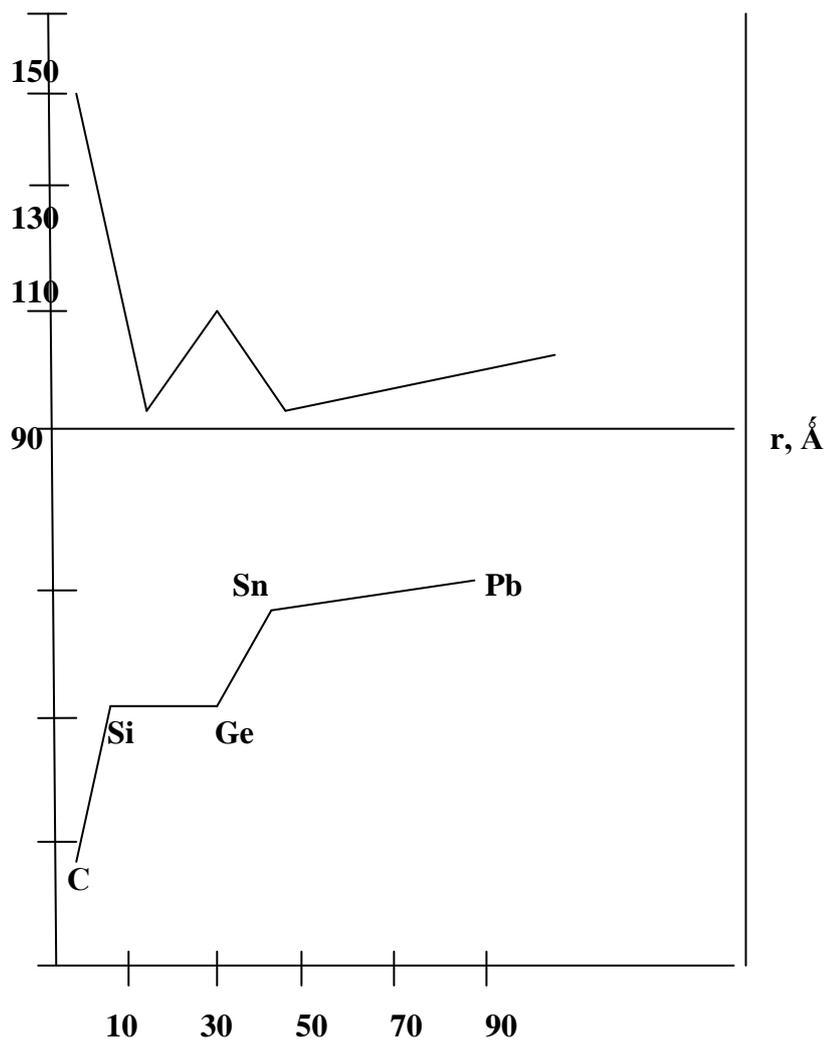
Рис. 3.1. Электроотрицательности по Полингу

### 3.3. Вторичная периодичность

Изменение свойств – энергии ионизации, радиусов атомов и т.п. – в подгруппах элементов обычно имеют более или менее немонотонный характер. Для характеристик внутри подгрупп наблюдаются внутренние максимумы и минимумы. Немонотонность изменении свойств элементов в подгруппах называется вторичной периодичностью. Открыл Е.И.Бирон, объяснено С.А.Щукаревым. Это явление обусловлено характером проникновения внешних электронов к ядру. Немонотонность изменения радиусов атомов при переходе от Si к Ge и от Sn к Pb обусловлено проникновением s- электронов соответственно под экран  $3d^{10}$  у Ge и под двойной экран  $4f^{14}$  и  $5d^{10}$  электронов у Pb.

Проникающая способность:  $s > p > d$  (s-max). Наиболее типична для соединений элементов главных подгрупп Периодической системы.

$(J_1 + J_2 + J_3 + J_4), \text{эВ}$



### Термодинамические свойства индивидуальных веществ.

Справочное издание: в 4-х томах /Л.В. Гурвич, И.В.Вейц, В.А.Медведев и др. – 3-е изд.-Т.1 Кн.1 – М: Наука, 1978г.

**С.31** Электронные состояния атома (иона) целесообразно разделить на валентные и ридберговские состояния. При этом под валентными состояниями понимаются состояния, соответствующие тем конфигурациям электронной оболочки, в которых главные квантовые числа  $n$  всех электронов не превышает значения  $n$

валентных электронов в основном состоянии атома. Под ридберговскими состояниями в соответствии с принятой терминологией понимаются состояния, соответствующие таким конфигурациям электронной оболочки, в которых по крайней мере у одного электрона главное квантовое число больше, чем у валентных электронов в основном состоянии атома. Энергия ридберговских состояний с удовлетворительной точностью может быть определена по уравнению:

$$T_i = R Z^2 \left[ \frac{1}{(n_{ki} + \Delta_{ki})^2} - \frac{1}{(n_{ko} - \Delta_{ko})^2} \right]$$

Где  $R$  – постоянная Ридберга,  $Z$  – заряд ядра атома,  $n_{ki}$  – главное квантовое число  $k$ -го электрона в  $i$ -ом состоянии,  $\Delta_{ki}$  – квантовый дефект, являющийся функцией квантовых чисел  $n$  и  $l$ , в  $i$ -ом состоянии.

**С.75** По мере повышения температуры кристаллические вещества могут иметь фазовые переходы. Различают фазовые переходы первого рода, при которых внутренняя энергия, энтальпия и плотность вещества изменяются скачком при температуре фазового перехода. И фазовые переходы второго рода, при которых не происходит скачкообразного изменения этих величин, но их частные производные (теплоемкость, сжимаемость и коэффициент термического расширения) изменяются скачком в точке превращения. Фазовые переходы 1-го рода: полиморфные превращения и плавление кристаллических веществ; 2-го рода фазовые переходы молекул кристаллов.

## Вторичная периодичность

Изменение свойств – энергии ионизации, радиусов атомов и т.п. – в подгруппах элементов обычно имеют более или менее немонотонный характер. Для характеристик внутри подгрупп наблюдаются внутренние максимумы и минимумы. Немонотонность изменения свойств элементов в подгруппах называется вторичной периодичностью. Открыл Е.И.Бирон, объяснено С.А.Щукаревым.

Это явление обусловлено характером проникновения внешних электронов к ядру. Немонотонность изменения радиусов атомов при переходе от Si к Ge и от Sn к Pb обусловлено проникновением s- электронов соответственно под экран  $3d^{10}$  у Ge и под двойной экран  $4f^{14}$  и  $5d^{10}$  электронов у Pb.

Проникающая способность:  $s > p > d$  (s-max). Наиболее типична для соединений элементов главных подгрупп Периодической системы.

Первая модель атома – 1903 г. (Дж.Томпсон).

В 1897г. Он открыл электрон

В 1911г. Резерфорд

В 1913г. Н.Бор – впервые квантовые представления (спектр водорода). Остались классические представления об орбитах, постулаты.

*1. Существуют состояния атома водорода, при которых возможно движение электрона относительно ядра без выделения или поглощения энергии.*

2. При переходе из одного такого состояния в другое атом излучает или поглощает квант энергии.

Современная теория строения атома:

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2 - \text{Эйнштейн}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu - \text{Макс. Планк}$$

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot \nu} - \text{де Бройль}$$

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} - \text{принцип неопред. Гейзенберга}$$

$$\text{Или } \Delta \nu \cdot \Delta x \geq \frac{h}{m}; \nu_e \sim 2000 \text{ км/сек}, R_H = 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,53 \text{ \AA}$$

АТОМЫ

Возб.    Осн.    Ридберговские

$$r \sim 10^9 \quad r \sim 10^{-9} \quad r \sim 10^6$$