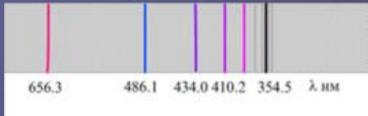


Основные открытия на рубеже XIX – XX веков

• Атомные спектры (1859 г., Кирхгофф)



- Фотоэффект (1888 г., Столетов)
- Катодные лучи (1859 г., Перрен)
- Рентгеновское излучение (1895 г.)
- Радиоактивность урана (1896 г. Бекккерель)
- Открытие электрона (1897 г., Томсон)
- Открытие ядра атома (1911 г., Резерфорд)

Модели строения атома

• 1904 г. Томсон, «Пудинг с изюмом»



• 1911 г. Резерфорд, «Планетарная модель»

🧕 1913 г. Бор



Постулаты Бора

 1 поступат: в изолированном атоме электрон движется по круговым стационарным орбитам, при этом он не излучает и не поглощает энергии:

$$e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 = mv^2/r^2$$

- ε₀ диэлектрическая проницаемость вакуума
- 2 поступат: переход электрона с одной стационарной орбиты на другую сопровождается испусканием или поглощением кванта энергии:

$$h \cdot v = En - Em$$
,
 $mvr_n = nh/2\pi$

Современная теория строения атома квантовая механика

Квантовую механику от классической механики отличают три основополагающих идеи.

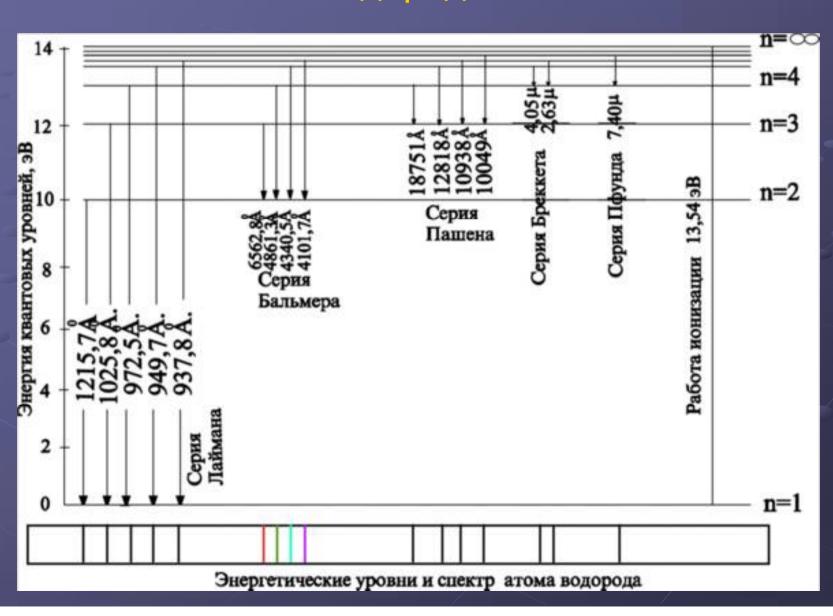
- •Квантование энергии электронов в атоме.
- •Двойственная природа электрона.
- Вероятностный характер законов микромира.

Квантование энергии электронов в атоме водорода.

 $E = -1312/n^2 кДж/моль$

-	L 1312/11	
0	E = 0	$n = \infty$
	$E_4 = -82,0$	n = 4
and I wow	$E_3 = -145,8$	n = 3
	$E_2 = -328$	n = 2
z, seper mon		
1	$E_1 = -1312,1$	n = 1

Схема энергетических уровней и спектр атома водорода



Двойственная природа электрона (корпускулярно-волновой дуализм)

1924 г. Гипотеза Луи де Бройля:

Любое тело массой (m) и движущееся со скоростью (v), является одновременно волной длиной (λ).

 $\lambda = h/mv$

Чем больше скорость движущегося объекта, тем больше выражены его волновые свойства.

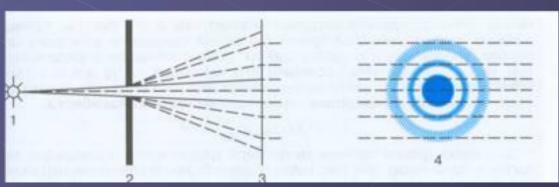
Подтверждение теории де Бройля

Длина волны де Бройля составляет:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \, \ddot{A} \, \alpha / \tilde{n}}{9,1 \cdot 10^{-31} \, \hat{e} \, \tilde{a} \cdot 10^{6} \, \hat{i} / \tilde{n}} = 7,28 \cdot 10^{-10} \, \hat{i}$$

Длина волны и размеры электрона имеют одинаковый порядок, поэтому волновые свойства электрона можно зафиксировать.

1927 г. Джермер и Дэвиссон открыли дифракцию (огибание препятствий) электронов на кристаллах.



- 1. Источник электронов
- 2. Кристалл
- 3. Экран
- 4. Электронограмма

Принцип неопределённости Гейзенберга

Невозможно одновременно точно определить координаты и импульс движущегося в атоме электрона в силу его волновых свойств.

 $\Delta x \cdot \Delta p_x \ge h/2\pi$

 Δx — неопределённость положения электрона Δp_x - неопределённость импульса электрона

Таким образом, в данный момент времени можно говорить лишь о вероятности нахождения электрона в различных точках околоядерного пространства.

Новое понятие «частица-волна», а также вероятностный характер нахождения электрона в атоме, позволяет представить электрон в виде некоторой волновой функции (ψ), которая будет определять его состояние.

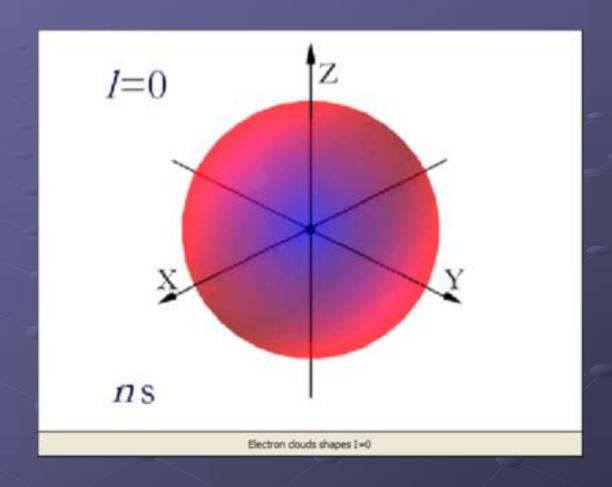
Уравнение Шрёдингера

В 1926 г. Эрвин Шрёдингер предложил волновое уравнение, учитывающее двойственную природу электрона.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}\right) + U\psi = E\psi$$

Движение электронной волны (стоячей волны в трёхмерном пространстве) количественно характеризуется амплитудой ψ .

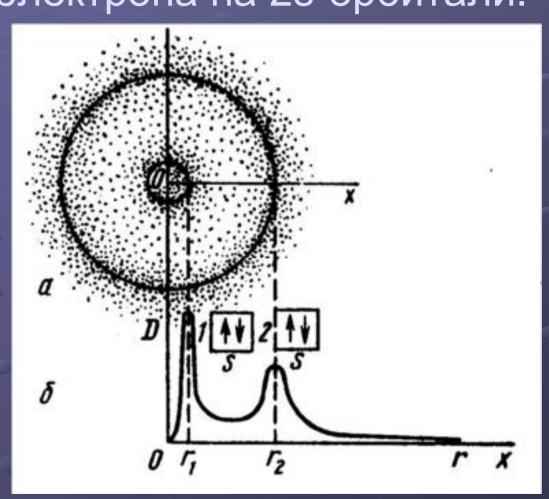
Стоячая волна в трёхмерном пространстве.



Физический смысл имеет величина ψ^2 , она определяет вероятность нахождения электрона в точке пространства возле ядра. $\psi^2 d\nu$ – это вероятность нахождения электрона в элементарном объёме.

Часть пространства возле ядра, вероятность нахождения электрона в котором максимальна (≥90%), называется атомной орбиталью (AO).

На рисунке выделена область наибольшей вероятности нахождения электрона на 2s-орбитали.



Квантовые числа

Следствием решения уравнения Шрёдингера являются квантовые числа, характеризующие поведение электрона в атоме.

n - главное квантовое число определяет энергию электрона в атоме.
 n принимает значения 1, 2, 3 ...

Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением n называется энергетическим уровнем.

Обозначают уровни: К, L, M, N.

Орбитальное квантовое число (ℓ)

определяет энергию электрона в атоме и форму атомной орбитали (АО).

ℓ принимает значения от 0 до (n – 1).

При n = 1
$$\ell = 0$$

При n = 2
$$\ell$$
 = 0, 1

При n = 3
$$\ell$$
 = 0, 1, 2

Совокупность электронов в атоме с одинаковым значением ℓ (при равном n) называется энергетическим подуровнем.

Обозначение ℓ:

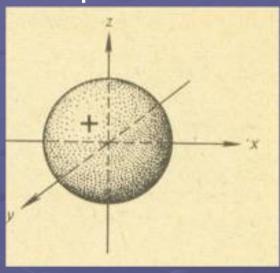
 Значение ℓ
 0 1 2 3 4 5

 Обозначение ℓ
 s p d f g h

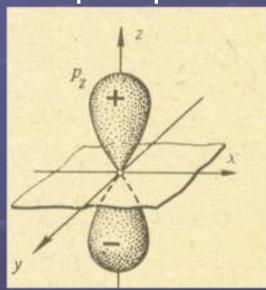
Т.о., каждый уровень, кроме первого, расщеплён на подуровни.

В зависимости от значения ℓ различается форма АО.

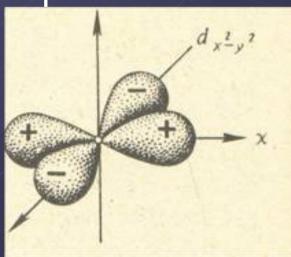
Форма s-AO:



Форма р-АО:



Форма d-AO:



Магнитное квантовое число (m_{ℓ})

Характеризует пространственную ориентацию атомных орбиталей.

Магнитное или электрическое поле изменяют пространственную ориентацию АО, что приводит к расщеплению энергетических подуровней.

Магнитное квантовое число принимает значения от - ℓ через 0 до + ℓ

и указывает на число АО на энергетическом подуровне.

На одном подуровне может находиться (2l + 1) AO.

Все АО одного подуровня вырождены, то есть имеют одинаковую энергию.

Значения ℓ Обозначение ℓ Значения m_ℓ Ч

Число АО на подуровне

$$\ell = 0$$

S

$$m_{\ell} = 0$$

1

$$\ell = 1$$

p

$$m_{\ell} = -1, 0, +1$$

3

$$\ell=2$$

C

$$m_{\ell} = -2, -1, 0, +1, +2$$

5

$$\ell = 3$$

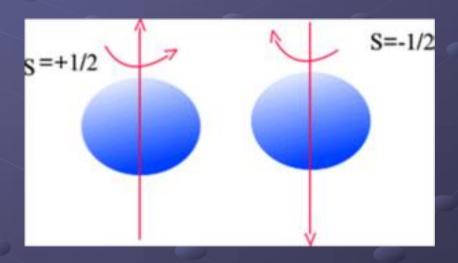
f

$$m_{\ell} = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$$



Спиновое квантовое число (m_s)

т характеризует, условно, собственный момент движения электрона. тринимает два значения +1/2 и -1/2.



Многоэлектронные атомы

Энергия атомных орбиталей многоэлектронных атомов отличается от энергии АО атома водорода.

Причины такого различия:

- электронами;
- электронов на внешнем уровне;
- отталкивания.

В результате изменяется последовательность возрастания энергии атомных орбиталей.

Энергия электронов в многоэлектронных атомах, в отличие от атома водорода, определяется значениями n и ℓ , и возрастает с увеличением обоих квантовых чисел.

Следствием является примерно равное значение энергий ns, (n-1)d и (n-2)f состояний.

E(AO) 1s< 2s< 2p< 3s< 3p< 4s \approx 3d< 4p< 5s \approx 4d< 5p< 6s \approx 4f \approx 5d< 6p< 7s \approx 5f \approx 6d< 7p и так далее.

3 основных принципа заполнения электронами атомных орбиталей.

1.Принцип наименьшей энергии.

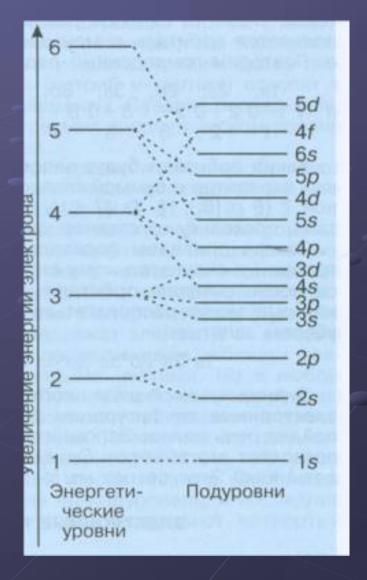
Электрон в атоме в первую очередь стремиться занять энергетический уровень и подуровень с наименьшей энергией.

Правила Клечковского.

- 1 правило. Электрон в атоме в первую очередь занимает подуровень с наименьшим значением (n + ℓ).
- 2 правило. При равенстве суммы (n + ℓ) двух подуровней, электрон занимает подуровень с наименьшим значением ℓ .

Правило «стрелки»





Основные принципы заполнения электронами атомных орбиталей.

2. Принцип запрета Паули.

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырёх квантовых чисел.

Следствие: на одной атомной орбитали может располагаться не более двух электронов с антипараллельными спинами.

Максимальная ёмкость:

атомной орбитали – 2 электрона подуровня – $2(2 \ell + 1)$ электронов уровня – $2n^2$ электронов

3 основных принципа заполнения электронами атомных орбиталей.

3. Правило Гунда.

При прочих равных условиях суммарный спин системы должен быть максимальным.

$$\sum m_s = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$$

$$\Delta m_s = +1/2 + 1/2 - 1/2 = 1/2$$

$$\Sigma m_s = +1/2 - 1/2 + 1/2 = 1/2$$

Электронные формулы

Различают 3 вида электронных формул: полные, краткие и электронные формулы валентных электронов.

•Полная электронная формула отражает порядок заполнения электронами атомных орбиталей, уровней и подуровней.

Например: ₃₂Ge 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d¹⁰4p².

- Краткая электронная формула позволяет сократить написание полной электронной формулы: 32 Ge [Ar] 4s²3d¹⁰4p².
- Электронная формула валентных электронов записывается только для электронов, которые могут принимать участие в образовании химических связей:

₃₂Ge ...4s²4p²

Валентные электроны

Семейство элементов	Электронная формула
	валентных электронов
s – элементы	ns
р – элементы	ns np
d - элементы	ns (n-1)d

Например:

s-элемент Ва ...6s²

р-элемент As ...4s²4p³

d-элемент Nb ...5s²4d³

Электронно-графическая формула

показывает расположение электроны на атомных орбиталях:

Характеристика электронов 4 квантовыми числами:

$$n = 4$$

$$\ell = 1$$

$$m_{\ell} = 0$$

$$m_{s} = +1/2$$

Явление «провала» электронов

Атом стремится перейти в состояние с устойчивой электронной конфигурацией.

Повышенной устойчивостью обладают полностью или наполовину заполненные электронами подуровни: p^3 и p^6 , d^5 и d^{10} , f^7 и f^{14} .

Например:

элемент	каноническая формула	реальная
		формула
Cr	$[Ar]4s^23d^4$	[Ar]4s ¹ 3d ⁵
Pd	[Kr]5s ² 4d ⁸	[Kr]5s ⁰ 4d ¹⁰

Cu $[Ar]4s^23d^9$ $[Ar]4s^13d^{10}$

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.

опытъ системы элементовъ.

основанной на ихъ атомномъ въсъ и химическомъ сходствъ.

```
Ti = 50
                               Zr= 90
                                         ? = 180.
                      V = 51
                              Nb = 94
                                        Ta = 182.
                                        W = 186.
                      Cr- 52
                              Mo- 96
                     Mn = 55 Rh = 104.4 Pt = 197.4
                     Fe=56 Ru=1044 Ir=198.
                  Ni=Co=59 Pl=106,6 Os=199.
                                        Hg = 200.
                      Cu = 634 Ag = 108
          9,4 Mg - 24 Zn - 65,2 Cd - 112
      B-11 Al-27,4 ?-68
                               Ur = 116
                                        Au - 197?
               Si = 28 ?=70
                               Sn = 118
      C - 12
                                         Bi -210?
              P-31 As-75
                               5b - 122
      N-14
             S = 32 Se = 79.4 Te = 128?
      0 - 16
              Cl =35,5 Br =80
                               I-127
      F = 19
                                         TI-204
                               Cs - 133
               K-39 Rb-85,4
1.i = 7 Na = 23
                                         Pb = 207.
              Ca -40 Sr -87.6
                               Ba = 137
                      Ce - 92
              7Er = 56 La = 94
              ?Yt-60 Di-95
              75.6 \text{ Th} = 118?
```

Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева

Периодический закон открыт Д.И.Менделеевым в 1869 г. Первоначальная формулировка:

свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ, находятся в периодической зависимости от атомных масс элементов.

Достижения систематики Д.И. Менделеева:

- 1. Впервые элементы расположены в виде периодов (рядов) и групп;
- 2. Предложено заново определить атомные массы некоторых элементов (Cr, In, Pt, Au)
- 3. Предсказано открытие новых элементов и описаны их свойства:

Экаалюминий – галлий, открыт в 1875 г.

Экабор – скандий, открыт в 1879 г.

Экасилиций – германий, открыт в 1886 г.

Современная формулировка периодического закона

Несоответствие атомных масс некоторых элементов порядку их следования в ПС:

 $A(_{18}Ar) = 40 \text{ г/моль}$

 $A(_{119}K) = 39$ г/моль

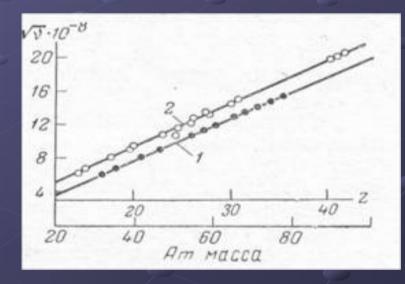
 $A(_{27}Co) = 58,9$ г/моль

 $A(_{28}Ni) = 58,7$ г/моль

1913 г. английский физик Мозли показал, что большее значение, чем атомные массы, имеют заряды ядер атомов элементов.

Мозли впервые подробно изучил характеристические спектры различных элементов и вывел эмпирическую формулу:

$$\sqrt{v} = K(z-b)$$



Современная формулировка закона:

свойства элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ, находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.

Короткопериодная периодическая система

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

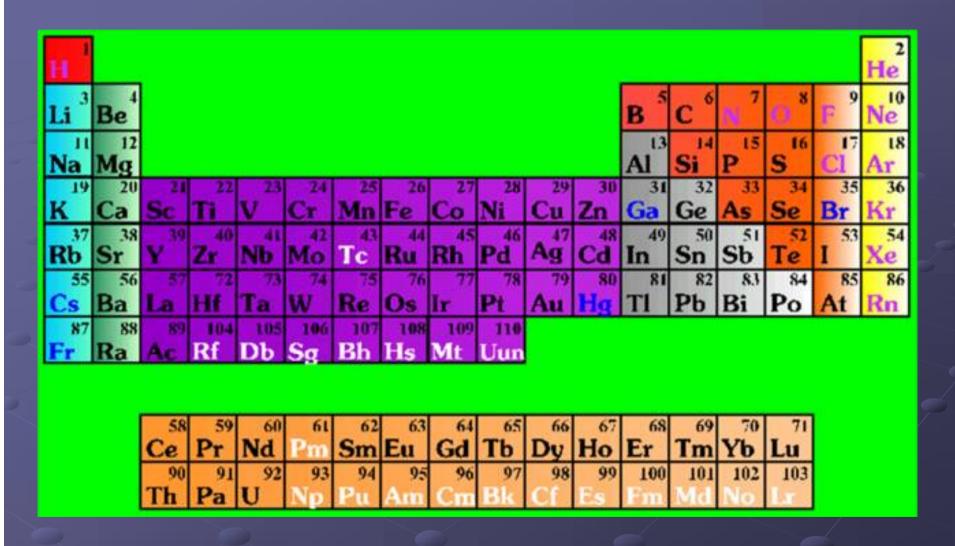
ПЕРИОДЫ		Г	р у	пп	ы	з л	E M	EHTOB	
	I	п	ш	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H 1,000						(11)		2 (,003 He
2	Li 3	Be 4	5 10,81	6 E	7 14,01	8 15,0	9 15,0 F		10 Ne
3	Na 11	Mg 12		14 81	15 P	16 R.06	17 Cl		18 Ar
4	K 19	Ga	Sc 21	Ti 22	¥ 23	52,0	144.00	Fe 26 Co 27 Wi 38,11	
	29 0,55 Cu	30	31 Ba	12.55	33 AS		35		36 III,III Kr
5	Rb 37	Sir	y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44 Rh 45 Pd 46	
	47 101,8 Pg	48	49 ln	50 Sn	51 Sb	52 Te	53		54 131,3
6	Cs 55	SE ma		178,5	Ta 73		Re 75	Os 76 Ir 77 Pt 78	
	79 196,9 Au	gH a,ms	81 TI	82 Pb	83 80,1		85		86 Rn
7	Fr 87	Ra 88	Ac (89)		Db ¹⁰⁵	Sg 106		HE 108 Ht 109	

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

A TOTAL CONTRACTOR		2010	93 N p	1000		4.6	- 2 - 7 - 7	10 m (m, o)	
	100		61 Pm	200	3.7	1000			10000

Полудлиннопериодная периодическая система



Периодичность изменение свойств элементов

1. Периодическое изменение радиусов атомов.

Свободный атом не имеет четкой границы вследствие волновых свойств электрона и поэтому понятие «радиус атома» довольно условно.

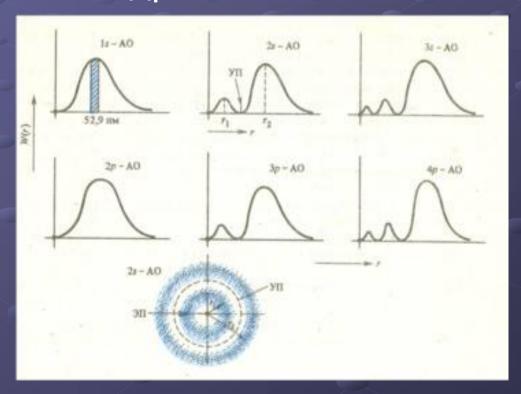
Различают:

эффективные радиусы атомов, определяемые по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах;

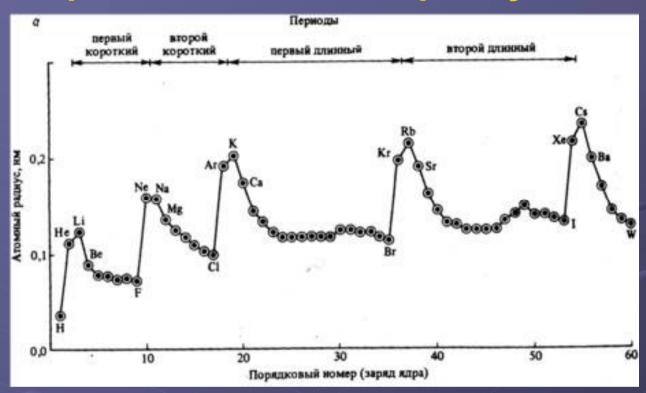
орбитальные радиусы атомов, определяемые как расстояние от ядра до внешнего максимума электронной плотности.

Функция радиального распределения вероятности электронной плотности

 $W(r) = 4\pi r^2 i\psi i^2 dr$ - функция характеризует вероятность обнаружения электрона в сферическом слое толщиной dr на различном расстоянии от ядра атома.



Закономерности изменения радиусов атомов



Выводы:

1. В периоде слева направо радиусы атомов уменьшаются. Это связано с тем, что при увеличении заряда ядра увеличиваются силы притяжения электронов. Этот эффект называется «сжатие».

Элемент	Na	Mg	Al	Si	Р	Ar
r _a , HM	0,189	0,160	0,143	0,134	0,130	0,192

Закономерности изменения радиусов атомов

2. По группам (главным подгруппам) сверху вниз радиусы атомов увеличиваются, так как возрастает число заполненных электронами энергетических уровней.

As 0,148 HM

Sb 0,161 нм

Ві 0,182 нм

3. В побочных подгруппах радиусы атомов сначала возрастают (при переходе от декады Sc к декаде Y), а затем практически не изменяются:

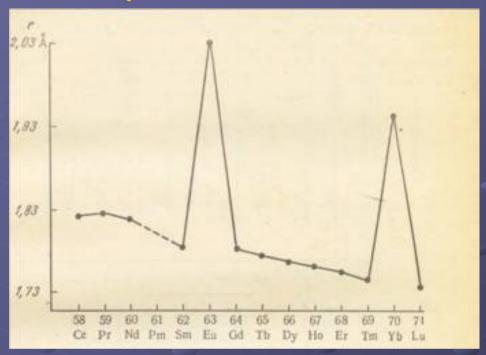
V 0,134 нм

Nb 0,145 нм

Та 0,146 нм

Это объясняется эффектом f-сжатия.

f-сжатие (лантаноидное сжатие)



f-сжатие - это уменьшение радиусов атомов fэлементов, приводящее к сжатию атомов.

У элементов с № 63 и 70 наблюдается увеличение радиусов, вызванное устойчивым электронным состоянием атомов:

Eu ...6s²4f⁷

Yb ...6s²4f¹⁴

Радиусы ионов

• Радиус катиона меньше радиуса атома, что объясняется удалением электронов с внешнего энергетического уровня:

Na $r_a = 0.171 \text{ HM}$ Na⁺ $r_{\text{катиона}} = 0.028 \text{ HM}$

•Уменьшение радиуса катиона тем больше, чем больше его заряд.

 $Mn^0 0,130$

 Mn^{2+} 0,080

Mn⁴⁺ 0,060

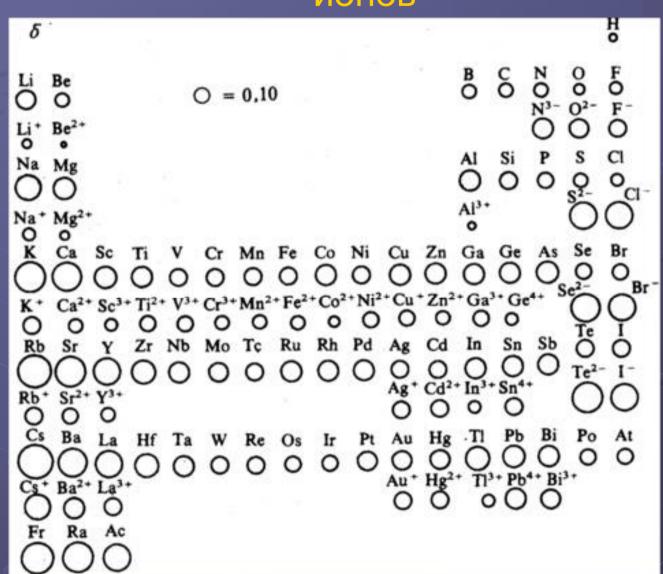
 Mn^{7+} 0,046

• Радиусы аниона больше радиуса атома,

CI $r_a = 0.099 \text{ HM}$ CI- $r_{ahuoha} = 0.181 \text{ HM}$.

•Чем больше заряд аниона, тем больше его размеры.

Периодичность изменение радиусов атомов и ионов



Энергия ионизации

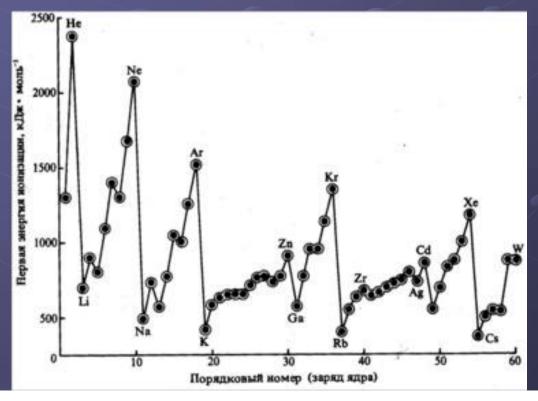
Энергия ионизации — это энергия, которую нужно затратить для отрыва электрона от атома.

$$A + E_{NOH} = A^{+} + e$$

Энергия ионизации обозначается символом Е_{ион.}, она измеряется в кДж/моль или в эВ. 1 эВ = 96,49 кДж/моль.

Энергия ионизации тем меньше, чем больше радиус

атома.



Энергия сродства к электрону

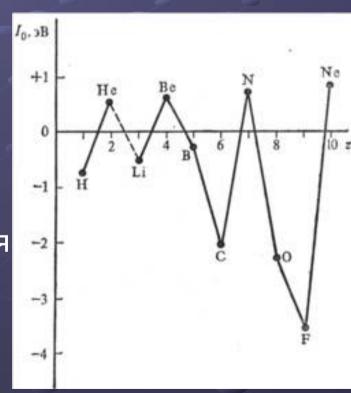
Энергия сродства к электрону — это энергия, которая выделяется (или затрачивается) при присоединении электрона к нейтральному атому.

Энергия сродства к электрону обозначается Еср и

измеряется в кДж/моль или эВ.

Для присоединения электронов к атомам Не, Ве, N, Ne необходимо энергию затратить.

Присоединение электрона к атомам F, O, C, Li, H сопровождается выделением энергии.



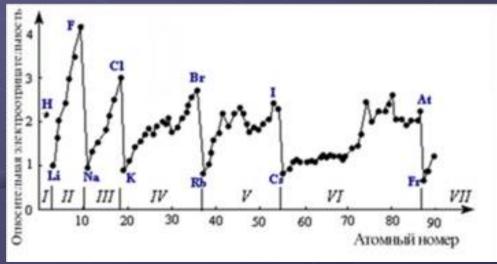
Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ) характеризует способность атома притягивать электрон.

Электроотрицательность рассчитывается как полусумма энергии ионизации и энергии сродства к электрону:

$$\chi = \frac{1}{2}$$
(Еион – Еср).

Фтор характеризуется самым большим значением электроотрицательности, а щелочные металлы - самыми маленькими значениями.



Характерные степени окисления элементов

Степень окисления является закономерно изменяющейся характеристикой элемента.

1. По периоду слева направо возрастает возможность проявления более высоких степеней окисления.

№ группы I II III IV V VI VII Степ. ок. +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7 Исключения: О, F

2. По группе сверху вниз увеличивается устойчивость низких положительных степеней окисления.

Устойчивые степени окисления элементов

			IV		V	VI		
В	+3	С	+4	N		0		
Al	+3	Si	+4	Р	+5	S	+6	
Ga	+3	Ge	+4	As	+5	Se	+4	
In	+3	Sn	+2,+4	Sb	+3,+5	Те	+4	
TI	+1	Pb		Bi		Po	+2	