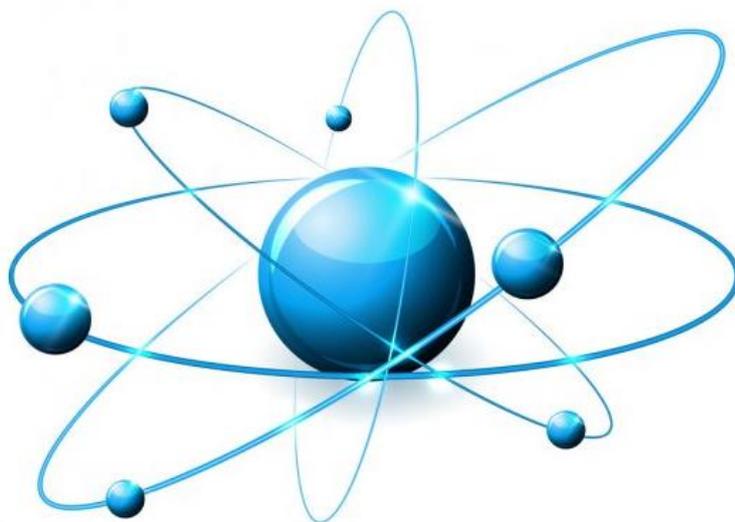


Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Баламиров Назим Диодирович
Должность: И.о. ректора
Дата подписания: 19.08.2023 03:24:43
Уникальный программный ключ:
2a04bb882d7ed07f479cb266eb4aaaede0eeea849

**ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**
**АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

СТРУКТУРА АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Учебное пособие



Махачкала
2021

УДК 54(075.8)
ББК 24.1в644я73
С-87

Структура атомов и периодический закон Д. И. Менделеева:
учебное пособие / Г. М. Абакаров, Ю. И. Рябухин, Н. П. Поморцева,
О. Г. Абакарова / под ред. д-ра хим. наук, проф. Ю. И. Рябухина;
Дагестан. гос. техн. ун-т. – Махачкала: Изд-во ДГТУ, 2021. – 221 с.

Рецензенты : кандидат химических наук Бабуев М. А.
(Дагестанский государственный университет);
доктор химических наук Султанов Ю. М.-А.
(Дагестанский государственный технический
университет).

Пособие содержит теоретический материал, а также задания для самостоятельной работы, вопросы для самоконтроля и типовые тестовые задания, способствующие более глубокому усвоению студентами фундаментальных основ химии, а также кроссворды.

Предназначено для студентов, изучающих дисциплины «Химия», «Общая и неорганическая химия», «Неорганическая химия».

Соответствует федеральным государственным стандартам высшего образования для нехимических специальностей и направлений подготовки.

Печатается по решению Учёного совета ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»

ISBN 978-5-907484-06-1

© Абакаров Г. М., Рябухин Ю. И.,
Поморцева Н. П., О. Г. Абакарова, 2021.

© Дагестанский государственный
технический университет, 2021.

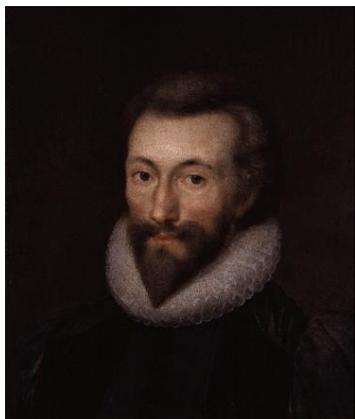
© Оформление. ИП Тагиев Р.Х., 2021.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учение о строении атома, периодическом законе и периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева, рассматриваемые в настоящем учебном пособии, являются необходимой основой для правильного понимания и предвидения свойств веществ, объяснения причин протекания химических процессов.

Опыт работы со студентами, занимающимися по очной (открытой) форме обучения, показывает целесообразность объединения в одно учебное пособие лекционного материала, примеров решения типовых тестовых заданий, вопросов и упражнений для самостоятельной работы и самоконтроля, а также занимательных задач.

ВВЕДЕНИЕ



Джон Донн (1572-1631) -
английский поэт и
проповедник

*И в сфере звёзд, и в облике планет
На атомы Вселенная крошится.
Все связи рвутся, всё в куски дробится,
Основы расшатались – и сейчас
Всё стало относительным для нас.*

Современные понятия «атом», «химический элемент», «простое вещество», а также «молекула» (как совокупность химически связанных атомов) сформировались сравнительно недавно.

Атомистическая теория строения материи (атомизм) – учение о природе, согласно которому, все вещества состоят из вечных неизменных, неделимых, движущихся частиц – атомов, прошла долгий и трудный путь.

Догадки древних мыслителей, основанные лишь на размышлениях, не так уж далеки от современных представлений: существуют определённые виды атомов (химические элементы), которые могут по-разному соединяться друг с другом, давая огромное разнообразие веществ с несхожими свойствами. Атомизм является величайшим достижением человеческого разума. Образно об этом сказал американский физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии 1965 г. Ричард Фейнман: *«Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными, и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию?»*



Ричард Филлипс Фейнман (1918-1988) –
американский физик

Я считаю, что это – атомная гипотеза (можно назвать её не гипотезой, а фактом, но это ничего не меняет): все тела состоят из атомов – маленьких телец, которые находятся в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если один из них плотнее прижать к другому. В одной этой фразе ... содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения».

I. СТРУКТУРА АТОМОВ

1. История развития учения о структуре атома

1.1. Первые представления

*Ещё, быть может, каждый атом –
Вселенная, где сто планет;
Там – всё, что здесь, в объёме сжатом,
Но также то, чего здесь нет.*

Валерий Брюсов

Понятие «атом» возникло в VI в. до н. э. в учениях древнеиндийских философов, оформилось в V-III веках до н. э. в воззрениях древнегреческих философов-материалистов Левкиппа и его ученика Демокрита и обозначало мельчайшую неделимую частицу материи. Слово *атом* происходит от франц. *atome*, от лат. *atomus* – неделимая (сущность) – термин, обозначающий предел делимости вещества. Термин ввёл Демокрит (V в. до н. э.) – древнегреческий философ, один из основателей античной атомистики.

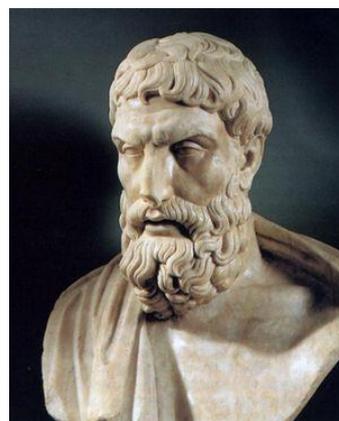
Последователь Демокрита Эпикур указал на способность атомов взаимодействовать друг с другом. Затем в течение почти 20 столетий учение об атомном строении мира было предано забвению и не получало развития.



Левкипп
500-440 г. до н. э.



Демокрит
470-360 г. до н. э.



Эпикур
342-270 г. до н. э.

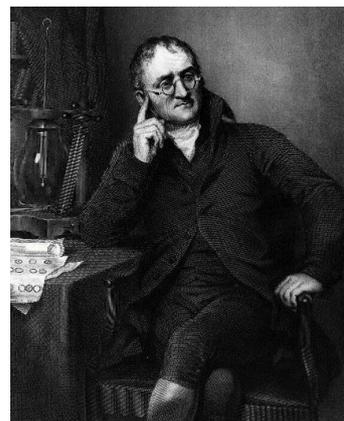
Современные представления о том, что **атом – наименьшая часть химического элемента, носитель его свойств**, были высказаны в 1661 г. английским физиком и химиком Робертом Бойлем, а затем в 1741 г. развиты первым русским академиком – профессором химии, учёным-энциклопедистом Михаилом Васильевичем Ломоносовым, создавшим атомно-корпускулярное¹ (атомно-молекулярное) учение.



Роберт Бойль
(1627-1691)



Михаил Васильевич
Ломоносов (1711-1765)



Джон Дальтон
(1766-1844)

Однако всеобщее признание это учение получило лишь в 1803 г. после утверждения в химии атомистики английского химика и физика Джона Дальтона. Именно он наполнил смутные атомистические воззрения древних мыслителей конкретным химическим содержанием. Опираясь на открытые к тому времени основные стехиометрические законы химии – законы кратных и объёмных отношений, закон эквивалентов, закон постоянства состава, закон Авогадро, закон сохранения массы и энергии – Дальтон объяснил количественные соотношения, в которые вещества вступают друг с другом в химические реакции.

¹ Корпускула (лат. *corpusculum* – тельце, частица) – очень малая частица вещества. Корпускулярный – обладающий свойствами частицы.



Амедео Авогадро (1776-1856) –
итальянский химик

Он также установил, что атомы одного и того же химического элемента имеют одинаковые свойства, а разным элементам соответствуют разные атомы. Им же была введена важнейшая характеристика химических элементов – атомная масса, относительные значения которой были определены для большинства известных в то время элементов. Однако атом по-прежнему считался неделимой частицей.

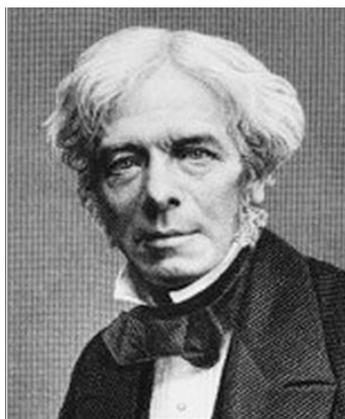
1.2. Научные открытия, лежащие в основе теории строения атома

В XVIII-XIX веках появились *экспериментальные доказательства сложной структуры атома.*

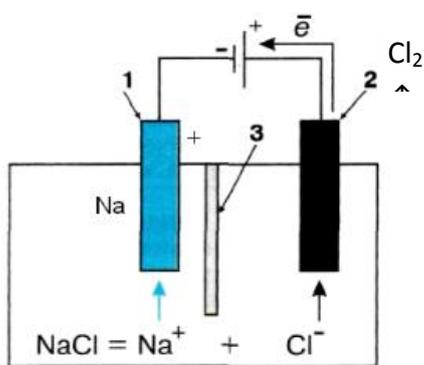
А. Электролиз – совокупность процессов электрохимического окисления-восстановления, происходящих на электродах, погружённых в раствор или расплав электролита, при прохождении по нему электрического тока (рис. 1). *Электролиз*, от *электро...* и греч. *lysis* – разложение, распад, растворение. *Электролиты* – вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток вследствие диссоциации на ионы, однако сами эти вещества электрический ток не проводят. Электролитами, например, являются кислоты, основания, соли. Электролиты – проводники второго рода, вещества, которые в растворе, а термодинамически устойчивые и в расплаве, состоят полностью или частично из ионов, и обладают вследствие этого ионной проводимостью (проводники первого рода – металлы, обладают электронной проводимостью).

При электролизе на катоде (отрицательно заряженном электроде) идут реакции присоединения электронов к ионам или молекулам (восстановление), а на аноде (положительно заряженном электроде) – отрыв электронов от ионов или молекул (окисление). Без протекания этих реакций ток через раствор или расплав не идёт.

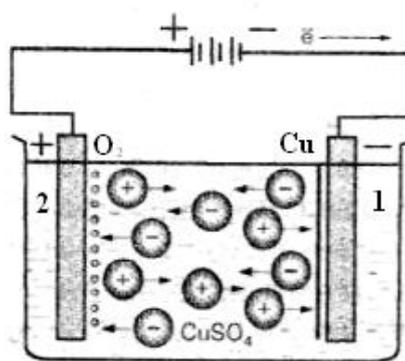
Основные законы электролиза были установлены экспериментально английским химиком и физиком Майклом Фарадеем в 1833-34 гг.



Майкл Фарадей (1791-1867) –
английский химик и физик



а

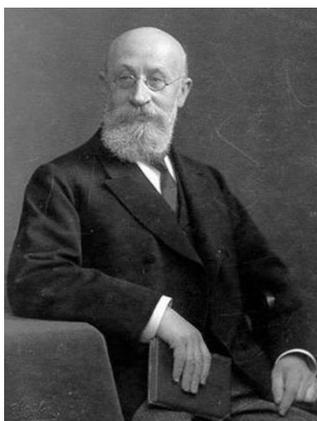


б

1 – катод, 2 – анод, 3 – диафрагма

Рис. 1. Электролиз: а) хлорида натрия в расплаве; б) водного раствора сульфата меди (II)

Б. **Каналовые лучи** – поток положительно заряженных частиц (обнаружены в 1886 г. Ойгеном Гольдштейном в Германии).



Ойген Гольдштейн (1850-1930) –
немецкий физик

Каналовые лучи образуются при тлеющем разряде в результате ионизации газа, находящегося в разрядной трубке между анодом А и катодом К (рис. 2). Устремляясь к катоду, положительно заряженные частицы приобретают большую скорость, и часть из них пролетает через отверстия (каналы) в катоде (отсюда и их название). При этом в темноте наблюдается слабо светящееся излучение в закатодной части трубки. Отклонения в электрическом и магнитном полях и заряд лучей свидетельствуют о том, что они представляют собой положительно заряженные частицы (впоследствии они стали называться ионами).

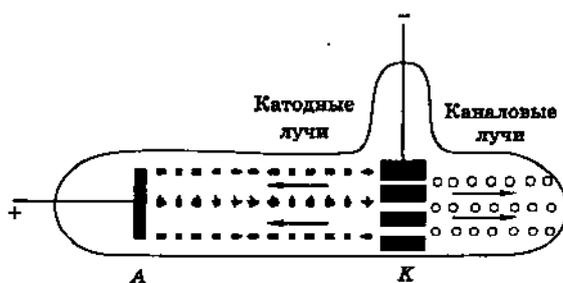


Рис. 2. Обнаружение каналовых лучей

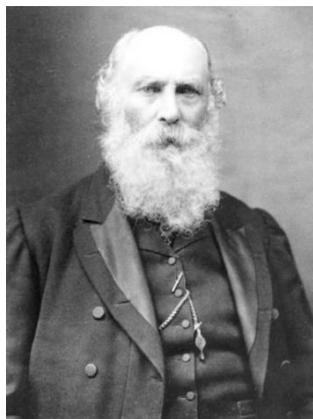
В. **Фотоэлектрический эффект (фотоэффект)** – испускание электронов (носителей отрицательного электрического заряда) веществом под действием электромагнитного излучения, например света, падающего на поверхность металлического цезия.

Термин «электрон» введён в науку в 1891 г. ирландским физиком Джорджем Джонстоном Стони (от греч. *ēlektron* – янтарь, лучезарное солнце) для обозначения единицы минимального количества электричества.

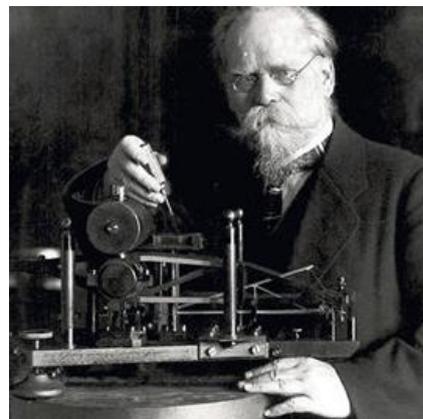
Электрон был открыт в 1897 г. английским физиком Джозефом Джоном Томсоном и независимо – немецким физиком и геофизиком Эмилем Вихертом.



Джозеф Джон
Томсон (1856-1940)



Джордж Джонстон
Стони (1826-1911)



Иоганн Эмиль Вихерт
(1861-1928)

В более ранней дате введения термина, чем открытие электрона, нет ошибки. Мысль о существовании элементарного электрического заряда возникла ещё в XVIII веке, то есть задолго до экспериментального открытия электрона, так как учёные стали догадываться, что, поскольку вещество состоит из атомов, электричество тоже связано как-то с существованием отдельных частиц.

Электрический заряд электрона условились считать отрицательным в соответствии с более ранним соглашением называть отрицательным заряд, который приобретает при трении янтарь. Натёртый шерстью янтарь начинает притягивать лёгкие пылинки, соломинки и т. п.

Фотоэффект был открыт в 1887 г. немецким физиком Генрихом Герцем. Первые фундаментальные исследования этого явления были выполнены русским физиком Александром Григорьевичем Столетовым в 1888 г., а затем – немецким физиком Филиппом Ленардом.



Генрих Рудольф
Герц (1857-1894)

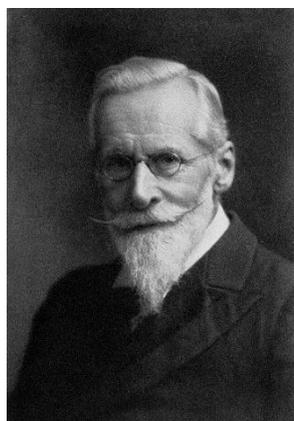


Александр
Григорьевич
Столетов (1839-1896)

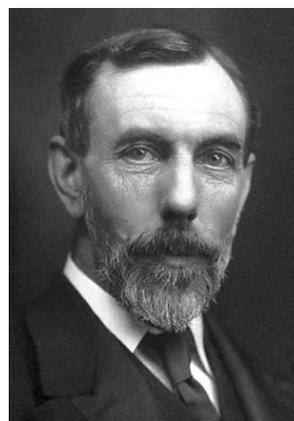


Филипп Эдуард
Антон фон Ленард
(1862-1947)

При подключении трубки Крукса с вольфрамовым катодом 1 к источнику постоянного тока 2 (рис. 3) при достаточно высоком напряжении между электродами электроны вырываются из катода, образуя катодные лучи 3. При постепенном снижении напряжения в какой-то момент времени катодные лучи исчезают, однако при освещении катода солнечным светом 4 они вновь появляются.



Уильям Крукс
(1832-1919)



Уильям Рамзай
(1852-1916)

Крукс Уильям – английский физик и химик. Исследовал электрические разряды в газах и катодные лучи. Обнаружил сцинтилляции (свечение), создал прибор для их наблюдения. Открыл таллий и гелий (совместно с Уильямом Рамзаем).

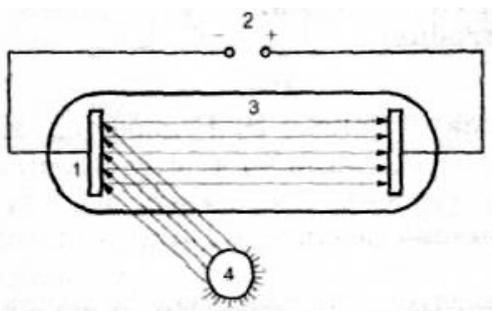
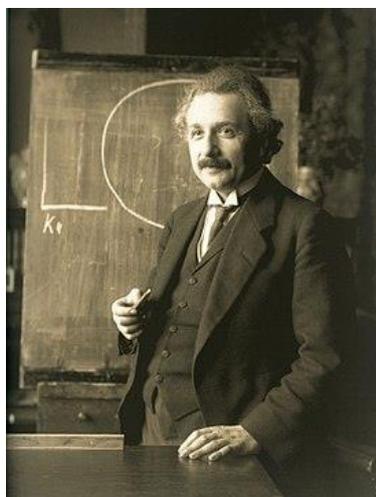


Рис. 3. Фотоэлектрический эффект

Если солнечный свет пропускать сквозь стекло, не пропускающее ультрафиолетовые лучи, катодные лучи не образуются. При замене вольфрамового катода цезиевым катодные лучи образуются и при освещении катода видимым светом. Это свидетельствует о том, что под действием света из металла могут вырываться электроны. Такое явление было названо *фотоэлектрическим эффектом*, или *фотоэффектом*.

Понять природу фотоэффекта и объяснить его законы оказалось возможным лишь с точки зрения квантовой теории (раздел 3), что и было сделано в 1905 г. Альбертом Эйнштейном.



Альберт Эйнштейн (1879-1955) –
Физик-теоретик

Фотоэффект нашёл широкое применение в науке и технике. Например, в турникетах метро работают устройства, на основе фотоэффекта преобразующие световой поток в электрический сигнал.

Г. *Рентгеновское излучение* (*рентгеновские лучи*) – электромагнитное ионизирующее излучение (подобное видимому свету, но с гораздо более высокой частотой), испускаемое веществом при сильном воздействии на него катодных лучей.

Немецкий физик-экспериментатор Вильгельм Конрад Рентген в 1895 г. обнаружил, что в газоразрядной трубке Крукса в месте попадания катодных лучей на стеклянную поверхность (рис. 4) наблюдается флуоресцентное свечение и возникают некие X-лучи, названные впоследствии *рентгеновскими лучами*. Они не отклоняются в магнитном и электрическом полях и обладают большой проникающей способностью – проходят через многие материалы, засвечивают фотопластинку.



Вильгельм Конрад Рентген (1845-1923) –
немецкий физик

Наиболее распространённый источник ионизирующего излучения – рентгеновская трубка, в которой под действием сильного электрического поля электроны разгоняются до больших скоростей и бомбардируют металлический анод (мишень); при торможении электронов возникает рентгеновское излучение. Естественными источниками рентгеновского излучения являются радиоактивные химические элементы (раздел Д), Солнце и многие космические объекты.

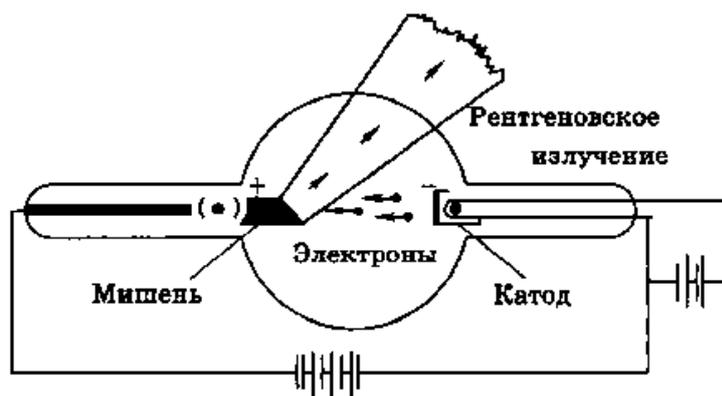
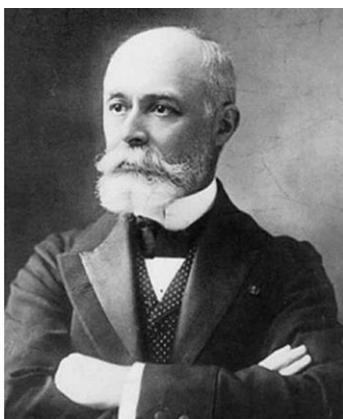


Рис. 4. Рентгеновская трубка

Д. **Радиоактивность** – самопроизвольное превращение нестабильных атомных ядер в другие ядра, сопровождающееся испусканием частиц, а также жёсткого электромагнитного излучения (рентгеновского или *гамма-излучения*). Открытие явления радиоактивности датируется 1896 г., когда французский физик Анри Беккерель обнаружил при изучении природы «холодного свечения» – *фосфоресценции* – испускание соединениями урана неизвестного проникающего через различные материалы излучения.



Анри Беккерель
(1852-1908)



Мария Склодовская-Кюри
(1867-1934)

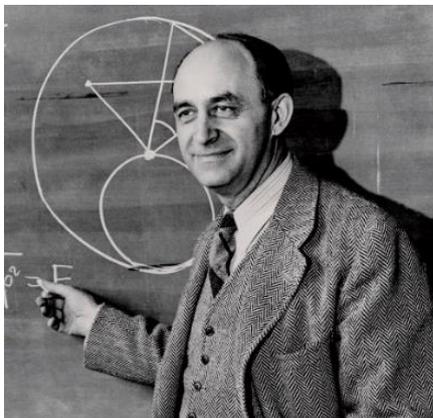
Это излучение, не зависящее от внешнего воздействия, было названо Марией Склодовской-Кюри *радиоактивностью*, а лучи – *лучами Беккереля*. Впоследствии было открыто несколько видов радиоактивных излучений: *α*-, *β*-, *γ*-лучи и др. Термин *радиоактивность* (от лат. *radiare* – излучать, испускать, *radius* – луч и *activus* – действенный, деятельный) предложил Беккерель.

За исследование и применение радиоактивности было

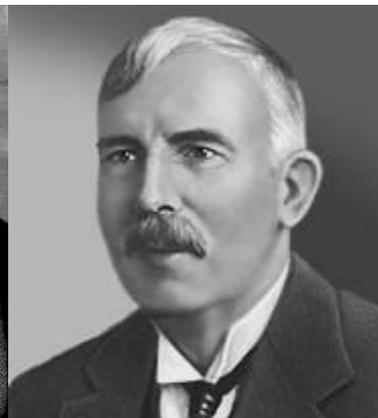
присуждено более 10 Нобелевских премий по химии и физике Анри Беккерелю, Пьеру Кюри, Марии Склодовской-Кюри, Энрико Ферми, Эрнесту Резерфорду, Фредерику и Ирен Жолио-Кюри, Роберту Милликену, Дьёрди Хевеши, Отто Гану, Эдвину Макмиллану и Глену Сиборгу, Уилларду Либби.



Пьер Кюри
(1859-1906)



Энрико Ферми
(1901-1954)



Эрнест Резерфорд
(1871-1937)



Фредерик (1900-1958) и Ирен Жолио-Кюри (1897-1956)



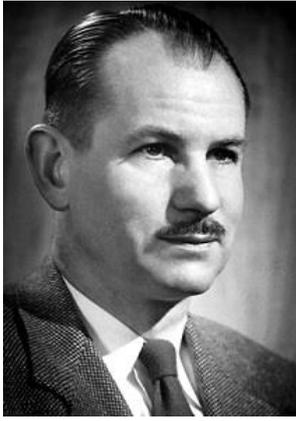
Роберт Эндрюс
Милликен
(1868-1953)



Дьёрдь де Хевеши
(1885-1966)



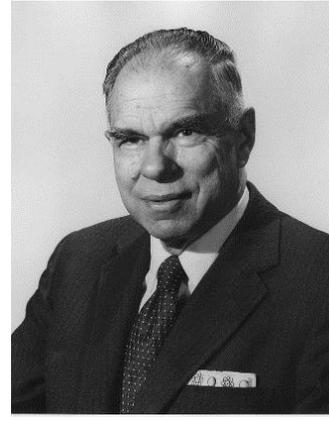
Отто Ган
(1879-1968)



Эдвин Матиссон
Макмиллан (1907-
1991)



Уиллард Франк
Либли (1908-
1980)



Гленн Теодор Сиборг
(1912-1999)

Исследования физиков Эрнеста Резерфорда (выходца из Новой Зеландии, сотрудника Кавендишской лаборатории в Англии) и француза Пьера Кюри показали, что радиоактивное излучение имеет сложный характер. В электрическом поле оно разделяется на лучи трёх видов частиц: α -частицы отклоняются в сторону отрицательно заряженной пластины, β -частицы – поток электронов – отклоняются в сторону положительно заряженной пластины, а γ -излучение индифферентно к электрическому полю и представляет собой коротковолновое электромагнитное излучение.

Е. Катодные лучи – это поток отрицательно заряженных частиц – электронов – в тлеющем разряде в газах в вакуумированной трубке с катодом и анодом (изучил в 1897 г. английский физик Джозеф Джон Томсон). В настоящее время термин «катодные лучи» почти не применяется.

Газоразрядная трубка Крукса (рис. 5), представляющая собой стеклянный баллон с впаянными электродами: катодом 1 и анодом 2, присоединялась к вакуумному насосу, с помощью которого давление газа снижалось до 10^{-4} атм. Поверхность трубки 3 напротив катода покрывалась фосфоресцирующим составом. После подключения к электродам высокого напряжения (более 1500 В) наблюдалось яркое свечение стекла. Дж. Томсон пришёл к выводу, что из катода выходит поток лучей, которые впоследствии назвали *катодными*. Если на пути лучей находится препятствие 4, то на поверхности 3 наблюдается тень этого предмета. Значит, катодные лучи распространяются прямолинейно. Если на их пути вместо пластинки 4 помещается лёгкое колёсико с лопастями (мельница), то оно

вращается. Это свидетельствует о том, что катодные лучи представляют собой поток частиц. Направление отклонения катодных лучей в электрическом и магнитном полях (рис. 6) свидетельствует о том, что это отрицательно заряженные частицы.

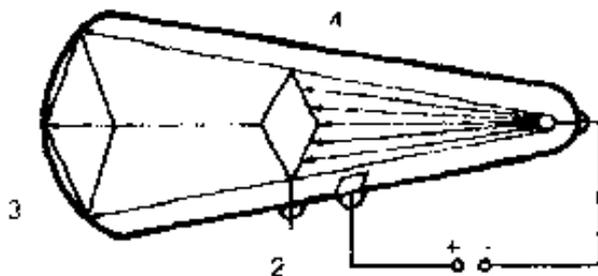


Рис. 5. Обнаружение катодных лучей

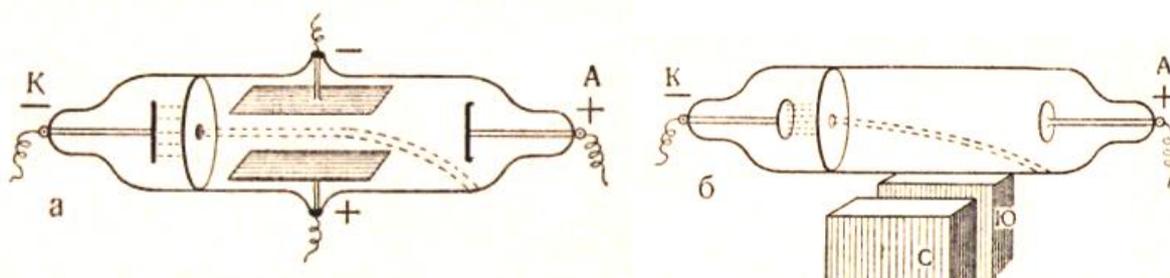


Рис. 6. Доказательство природы катодных лучей

Катодные лучи отклоняются в электрическом поле (а) к положительному полюсу и меняют направление на противоположные в магнитном поле (б).

Таким образом, в результате исследований было установлено, что атомы состоят из положительно заряженных частиц и отрицательно заряженных электронов, сильно взаимодействующих между собой. Возник вопрос: «Как устроен атом?»

2. Некоторые исторические и современные модели атома

Исторические модели атома отражают уровни знаний, соответствующие определённому периоду развития науки.

Первый этап развития моделей атома характеризовался отсутствием экспериментальных данных о его строении.

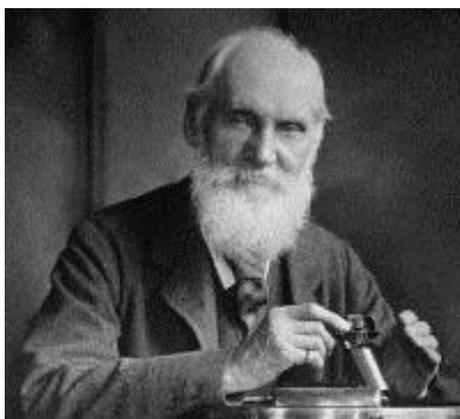
Объясняя явления микромира, учёные искали аналогии в макромире, опираясь на законы классической механики.

Дж. Дальтон – создатель химической атомистики (1803 г.), предполагал, что атомы одного и того же химического элемента представляют собой одинаковые шарообразные мельчайшие, а следовательно, неделимые частицы.

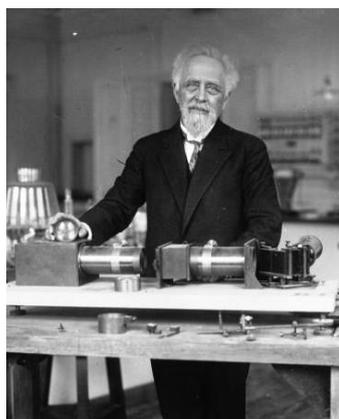
Французский физик Жан Батист Перрен (1901 г.) предложил модель, фактически предвосхитившую «планетарную» модель. Согласно этой модели в центре атома расположено положительно заряженное ядро, вокруг которого движутся по определённым орбитам, как планеты вокруг Солнца, отрицательно заряженные электроны. Модель Перрена не привлекла внимания учёных, так как давала только качественную, но не количественную характеристику атома (на рис. 7 это показано несоответствием заряда ядра атома числу электронов).

В 1902 г. английский физик Уильям Томсон (Кельвин) разработал представление об атоме как о положительно заряженной сферической частице, внутри которой совершают колебания (излучая и поглощая энергию) отрицательно заряженные электроны. Кельвин обратил внимание на то, что число электронов равно положительному заряду сферы, поэтому в целом атом не имеет электрического заряда (рис. 7).

Годом позже немецкий физик Филипп Ленард предложил модель, согласно которой атом – полая сфера, внутри которой находятся электрические диполи (динамиды). Объём, занимаемый этими диполями, значительно меньше объёма сферы, и основная часть атома оказывается незаполненной.



Уильям Томсон
(Кельвин) (1824-1907)



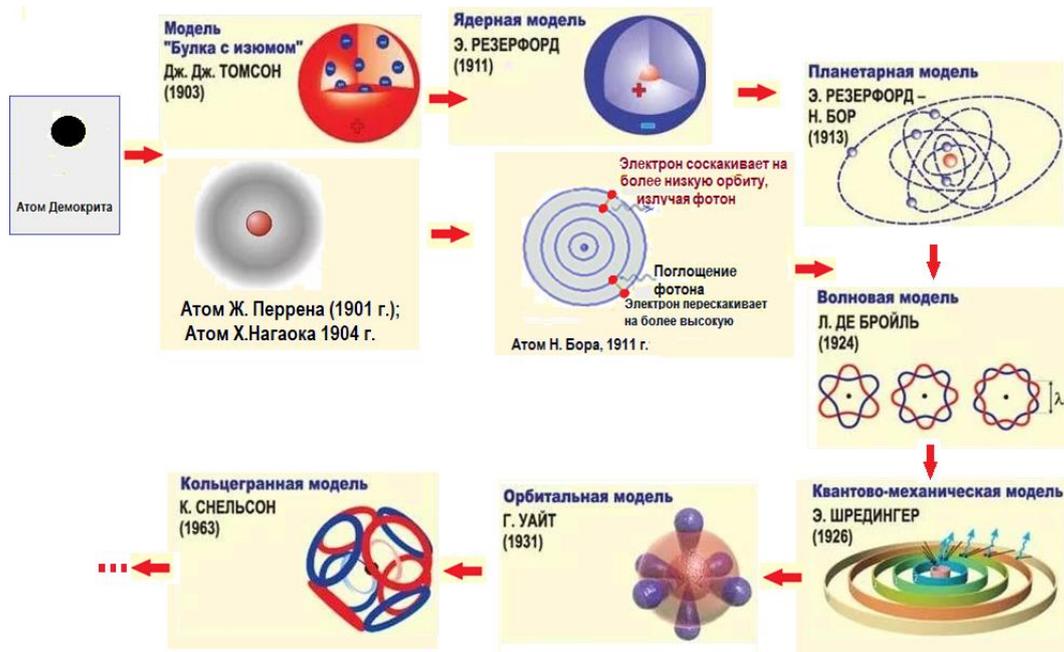
Жан Батист Перрен
(1870-1942)



Гонтаро Нагаока
(1865-1950)

По представлениям японского физика Гонтао (Хантаро) Нагаоки (1904 г.), в центре атома находится положительно заряженное ядро, а электроны движутся в пространстве вокруг ядра в плоских кольцах, напоминающих кольца планеты Сатурн (эта модель называлась «сатурнианским» атомом). Большинство учёных не обратили внимания на идеи Нагаоки, хотя они в какой-то мере перекликаются с современным представлением об атомной орбитали.

Ни одна из рассмотренных моделей (рис. 7) не объясняла, каким образом свойства химических элементов связаны со строением их атомов.



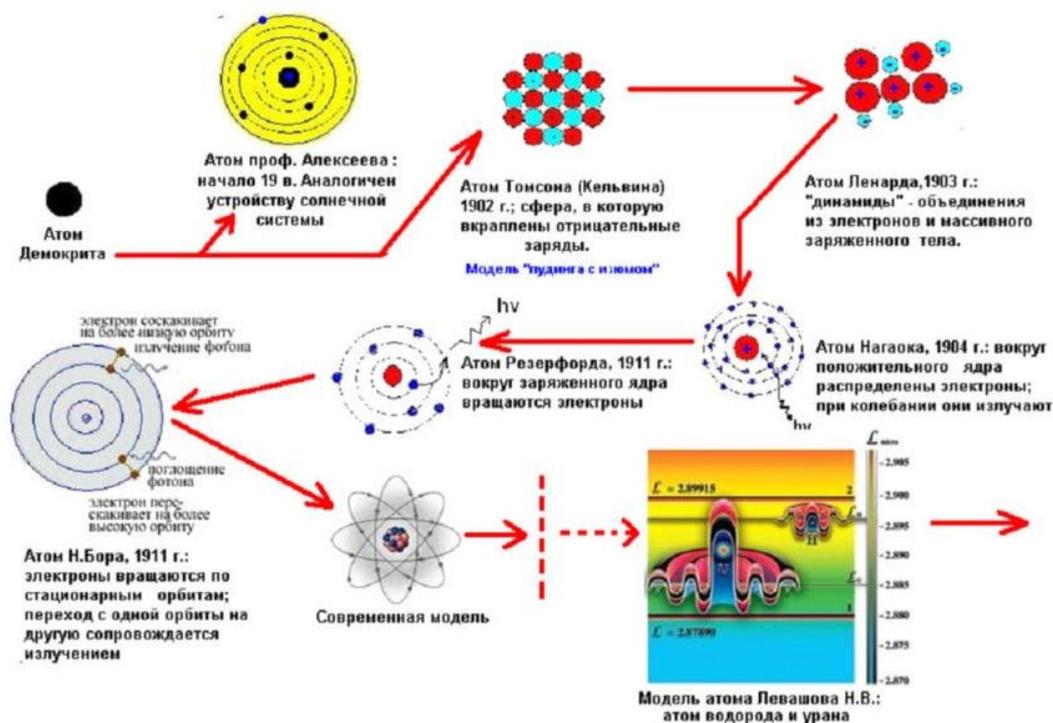


Рис. 7. Развитие представлений об атоме

В 1907 г. Дж. Дж. Томсон предложил статическую модель строения атома, представлявшую атом как заряженную положительным электричеством шарообразную частицу, в которой равномерно распределены отрицательно заряженные электроны (модель «пудинга», рис. 7).

Математические расчёты показали, что электроны в атоме должны находиться на концентрически расположенных кольцах. Томсон сделал весьма важный вывод: причина периодического изменения свойств химических элементов связана с особенностями электронного строения их атомов. Благодаря этому, модель атома Томсона была высоко оценена современниками. Однако она не объясняла некоторых явлений, например, рассеяния α -частиц при прохождении их через металлическую пластину.

На основании своих представлений об атоме Томсон вывел формулу для расчёта среднего отклонения α -частиц, и этот расчёт показал, что вероятность рассеяния таких частиц под большими углами близка к нулю. Однако экспериментально было доказано, что приблизительно одна из восьми тысяч падающих на золотую фольгу α -частиц отклоняется на угол больше 90° . Это противоречило модели Томсона, которая предполагала отклонения только на малые углы.

Эрнест Резерфорд, обобщая экспериментальные данные, в 1911 г. предложил «планетарную» (её иногда называют «ядерной») модель строения атома, согласно которой 99,9 % массы атома и его

положительный заряд сосредоточены в очень маленьком ядре, а отрицательно заряженные электроны, число которых равно заряду ядра, вращаются вокруг него, подобно планетам Солнечной системы (рис. 7).

Электрон удерживается на атомной орбите (в стационарном состоянии) за счёт равенства центробежной силы $F_{ц}$ и силы электростатического притяжения:

$$F_{э}: \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2},$$

где Z – заряд атомного ядра;

m – масса электрона, e – его заряд;

v – скорость движения электрона;

r – радиус его орбиты (рис. 8).

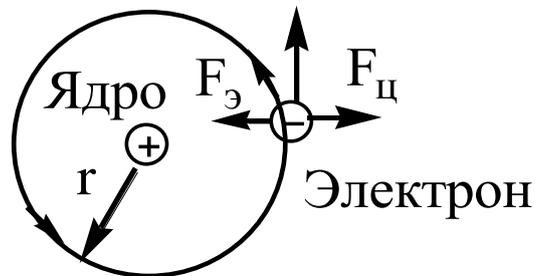


Рис. 8. Схема сил, возникающих при движении электрона в атоме водорода

Резерфорд вместе со своими учениками поставил опыты, позволившие исследовать строение атома (рис. 9). На поверхность тонкой металлической (золотой) фольги 2 от источника радиоактивного излучения 1 направлялся поток положительно заряженных частиц (α -частицы). На их пути был установлен флуоресцирующий экран 3, позволяющий наблюдать за направлением дальнейшего движения α -частиц.

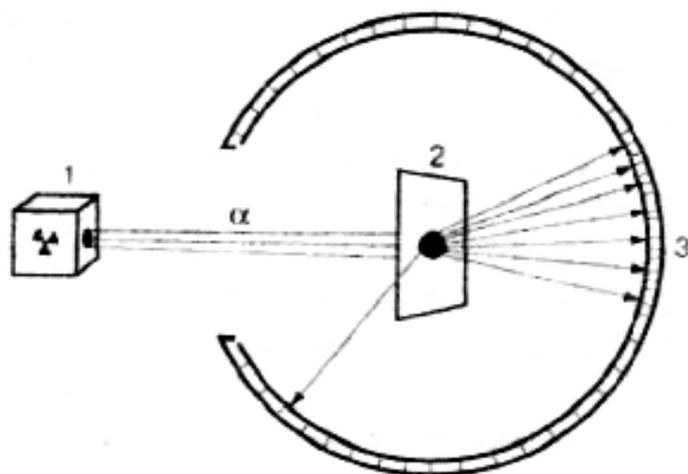


Рис. 9. Опыт Резерфорда

Было установлено, что большинство α -частиц проходило сквозь фольгу, практически не меняя своего направления. Лишь отдельные частицы (в среднем одна из десяти тысяч) отклонялись и летели почти в обратном направлении. Был сделан вывод, что бóльшая часть массы атома сосредоточена в положительно заряженном ядре, поэтому α -частицы так сильно отклоняются (рис. 10).

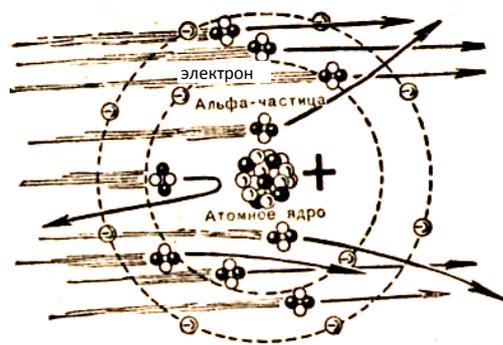


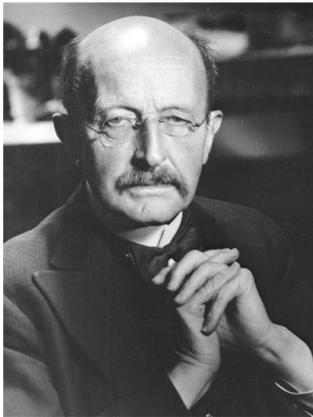
Рис. 10. Рассеивание α -частиц атомным ядром

Движущиеся в атоме электроны в соответствии с законами электромагнетизма должны излучать энергию и, теряя её, притягиваться к противоположно заряженному ядру и, следовательно, «падать» на него. Это должно приводить к исчезновению атома, но так как этого не происходило, был сделан вывод о неадекватности этой модели.

В начале XX века немецким физиком Максом Планком и физиком-теоретиком Альбертом Эйнштейном была создана квантовая теория света. Согласно этой теории лучистая энергия, например свет, испускается и поглощается не непрерывно, а

отдельными порциями (квантами). Причём величина кванта энергии неодинакова для разных излучений и пропорциональна частоте колебаний электромагнитной волны: $E = h\nu$, где h – постоянная Планка, равная $6,6266 \cdot 10^{-34}$ Дж · с, ν – частота излучения. Эту энергию несут частицы света – *фотоны*.

Фотон [от греч. *phōs* (*phōtos*) – свет] – элементарная частица, квант поля, электромагнитного излучения. Электрический заряд и масса покоя фотона равны нулю, скорость его движения равна скорости света в вакууме: $c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с.



Макс Планк
(1858-1947)



Нильс Бор
(1885-1962)



Арнольд Зоммерфельд
(1868-1951)

Искусственно соединить законы классической механики и квантовой теории, датский физик Нильс Бор в 1913 г. дополнил модель атома Резерфорда двумя постулатами о скачкообразном (дискретном) изменении энергии электронов в атоме.

Postulatum в переводе с латинского означает «требуемое» положение, которое принимается за истинное; нередко служит обобщением опытных фактов. *Дискретный* (франц. *discret*, от лат. *diskrētus* – отделённый, разделённый) – прерывистый, дробный, состоящий из отдельных частей.

Бор считал, что электрон в атоме водорода может находиться лишь на вполне определённых *стационарных орбитах*, радиусы которых относятся друг к другу как квадраты натуральных чисел ($1^2 : 2^2 : 3^2 : \dots : n^2$). Электроны движутся вокруг атомного ядра по стационарным орбитам. Атом пребывает в устойчивом состоянии, не поглощая и не излучая энергию, – это первый постулат Бора. Согласно второму постулату излучение энергии происходит только

при переходе электрона на более близкую к атомному ядру орбиту. При переходе электрона на более отдалённую орбиту энергия атомом поглощается. Эта модель была усовершенствована в 1916 г. немецким физиком-теоретиком Арнольдом Зоммерфельдом, указавшим на движение электронов по *эллиптическим орбитам*.

Планетарная модель, благодаря своей наглядности и постулатам Бора, долгое время использовалась для объяснения атомно-молекулярных явлений. Однако оказалось, что движение электрона в атоме, устойчивость и свойства атома, в отличие от движения планет и устойчивости Солнечной системы, нельзя описать законами классической механики. В основе этой механики лежат законы Ньютона, и предмет её изучения является движение макроскопических тел, совершаемое со скоростями, малыми по сравнению со скоростью света. Для описания строения атома необходимо применять представления квантовой (волновой) механики о двойственной корпускулярно-волновой природе микрочастиц, которые сформулировали в 1920-е годы физики-теоретики: француз Луи де Бройль (Луи Виктор Пьер Раймон Бройли), немцы Вернер Гейзенберг и Эрвин Шрёдингер, англичанин Поль Дирак и др.



Луи де Бройль
(1892-1987)



Вернер Карл
Гейзенберг (1901-
1976)



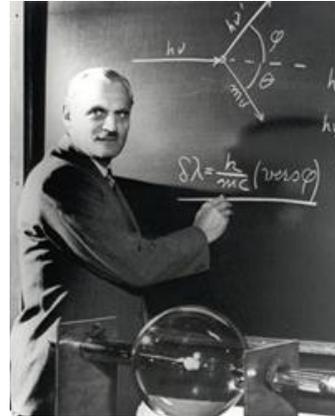
Эрвин Шрёдингер
(1887-1961)

Квант энергии (от лат. *quantum* – сколько) – наименьшее возможное количество энергии, которое может быть поглощено или отдано молекулярной, атомной или ядерной системой в отдельном акте изменения её состояния.

Квантовая (волновая) механика – раздел физики, который описывает строение, свойства и движение микрочастиц [элементарные частицы, атомы, молекулы и также системы частиц (газы, жидкости, кристаллы)].



Поль Адриен Морис Дирак
(1902-1984)



Артур Холли Комптон
(1892-1962)

Квантовая механика возникла в начале XX в., когда обнаружилась неспособность классической (ньютоновой) механики и электродинамики объяснить факты, полученные опытным путём, такие, как например, двойственная природа света, спектры, устойчивость атомов и т.п. Впервые квантовые представления в науку ввёл М. Планк в 1900 г. в своей работе о тепловом излучении: энергия излучается порциями – квантами. Далее квантовая механика развивалась благодаря работам А. Эйнштейна, А. Комп-тона, Л. де Бройля, Н. Бора и др. Эта наука использует сложный математический аппарат и понятия, многие из которых не имеют аналогий в макромире.

Законы классической механики – механики макромира – являются частными случаями законов квантовой механики. Составными частями квантовой механики являются корпускулярно-волновой дуализм, принцип неопределённости Гейзенберга и волновое уравнение Шрёдингера (см. с. 32).

Квантовая механика позволила выяснить строение атомов и молекул, атомных ядер, природу химических связей, объяснить периодический закон химических элементов, свойства элементарных частиц, многие свойства макроскопических тел.

В 1924 году Луи де Бройль выдвинул гипотезу о наличии у электрона волновых свойств (первый принцип квантовой механики) и

предложил формулу для вычисления его длины волны. Стабильность атома объясняется тем, что электроны в нём движутся не по орбитам, а в неких областях пространства вокруг ядра, называемых атомными орбиталями. Электрон занимает практически весь объём атома и не может «упасть на ядро», находящееся в его центре.

В 1926 году Шрёдингер, продолжая развитие идей Л. де Бройля о волновых свойствах электрона, эмпирически подобрал математическое уравнение, похожее на уравнение колебания струны, с помощью которого можно вычислять энергии связи электрона в атоме на разных энергетических уровнях. Это уравнение стало основным уравнением квантовой механики.

Открытие волновых свойств электрона показало, что распространение знаний о макром мире на объекты микромира неправомерно. В 1927 г. Гейзенберг установил, что невозможно определить точное положение в пространстве электрона, имеющего определённую скорость, поэтому представления о движении электрона в атоме носят вероятностный характер (второй принцип квантовой механики).

Квантово-механическая модель атома (1926 г.) описывает состояние атома посредством математических функций и не имеет геометрического выражения (рис. 11). В такой модели не рассматриваются динамический характер устройства атома и вопрос о размере электрона как частицы. Считается, что электроны занимают определённые энергетические уровни и излучают или поглощают энергию при переходах на другие уровни. На рис. 11 энергетические уровни изображены схематически в виде концентрических колец, расположенных на разных расстояниях от атомного ядра. Стрелками показаны переходы электронов между энергетическими уровнями и излучение фотонов, сопровождающих эти переходы. Схема показана качественно и не отражает реальных расстояний между энергетическими уровнями, которые могут отличаться между собой в десятки раз.

В 1931 году американским учёным Гилбертом Уайтом впервые были предложены графическое представление атомных орбиталей и «орбитальная» модель атома (рис. 11). Модели атомных орбиталей используются для отражения понятия «электронная плотность» и демонстрации распределения отрицательного заряда вокруг ядра в атоме или системы атомных ядер в молекуле.

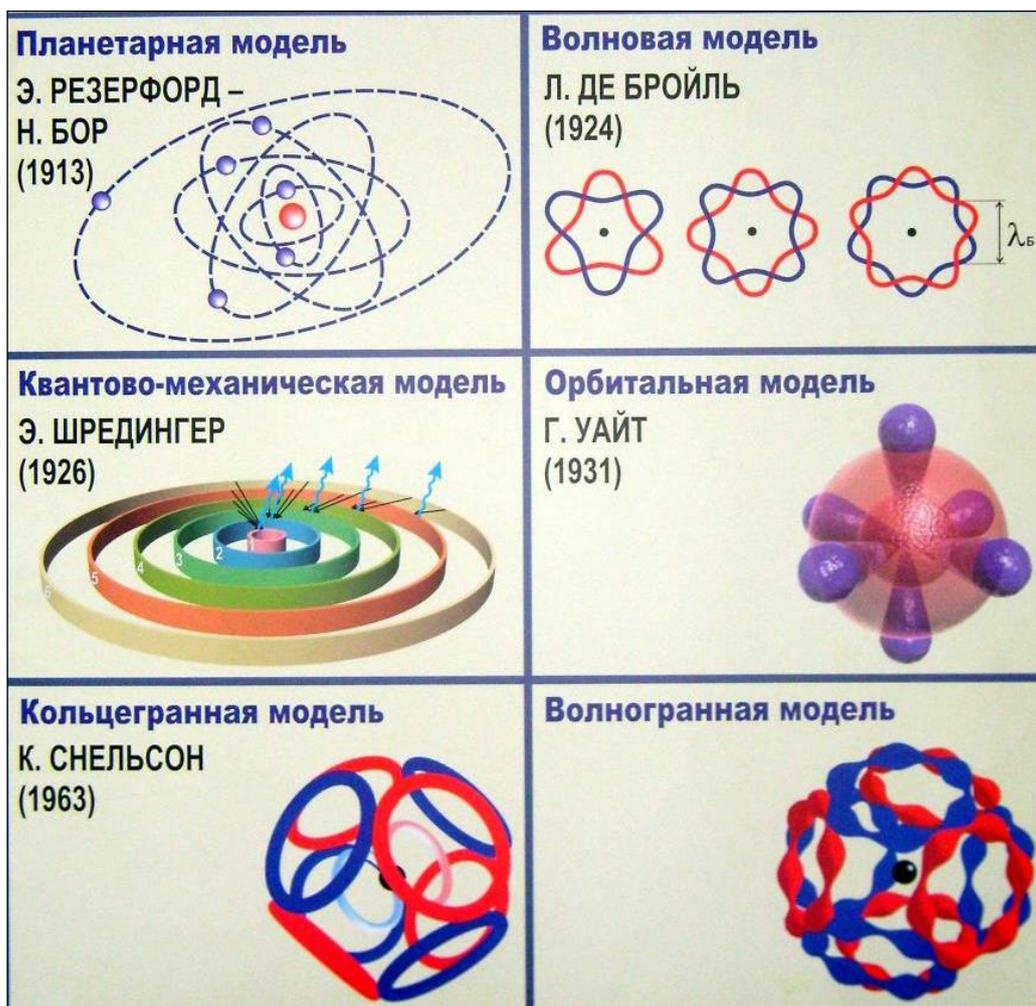
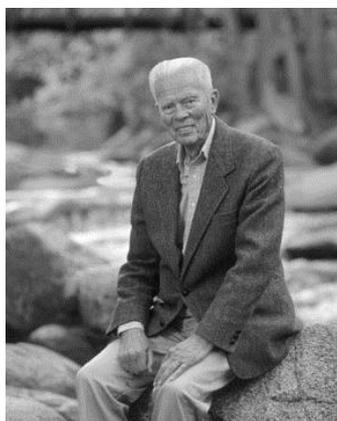


Рис. 11. Исторические и современные модели атома

В 1963 году американский художник, скульптор и инженер Кеннет Снельсон предложил «кольцевую модель» электронных оболочек атома (рис. 11), которая объясняет количественное распределение электронов в атоме по устойчивым электронным оболочкам.



Гилберт Фаулер Уайт



Кеннет Снельсон

(1911-2006)

(1927-2016)

Каждый электрон моделируется кольцевым магнитом (или замкнутым контуром с электрическим током, имеющим магнитный момент). Кольцевые магниты притягиваются друг к другу и образуют симметричные фигуры из колец – *кольцегранники*. Наличие у магнитов двух полюсов накладывает ограничение на возможные варианты сборки кольцегранников. Модели устойчивых электронных оболочек – это наиболее симметричные фигуры из колец, составленные с учётом наличия у них магнитных свойств.

Наличие у электрона спина (см. раздел 5) является одной из основных причин образования в атоме устойчивых электронных оболочек. Электроны образуют пары с противоположными спинами. Кольцегранная модель электронной пары, или заполненной атомной орбитали, – это два кольца, расположенных в параллельных плоскостях с противоположных сторон от атомного ядра. При расположении около ядра атома более одной пары электронов кольца-электроны вынужденно взаимно ориентируются, образуя электронную оболочку. При этом близко расположенные кольца имеют разные направления магнитных силовых линий, что обозначается разным цветом колец, изображающих электроны.

Модельный эксперимент показывает, что самой устойчивой из всех возможных кольцегранных моделей является модель из 8 колец. Геометрически модель образована таким образом, как будто атом в виде сферы поделили на 8 частей (трижды разделив пополам) и в каждую часть поместили по одному кольцу-электрону. В кольцегранных моделях используют кольца двух цветов: красного и синего, которые отражают положительное и отрицательное значение спина электрона.

«Волногранная модель» (рис. 11) похожа на «кольцегранную» с тем отличием, что каждый электрон атома представлен «волновым» кольцом, которое содержит целое число волн (как это было предложено Л. де Бройлем).

Взаимодействие электронов электронной оболочки на этой модели атома показано совпадением точек контакта синих и красных «волновых» колец с узлами стоячих волн.

Модели атома имеют право на существование и границы применения. Всякая модель атома – это приближение, отражающее в упрощённой форме определённую часть знаний об атоме. Но ни одна

из моделей не отражает полностью свойств атома или его составляющих частиц.

Многие модели сегодня представляют только исторический интерес. При построении моделей объектов микромира учёные опирались на то, что можно непосредственно наблюдать. Так появились модели Перрена и Резерфорда (аналогия со строением Солнечной системы), Нагаоки (некое подобие планеты Сатурн), Томсона («пудинг с изюмом»). Некоторые идеи были отброшены (динамичная модель Ленарда), к другим через некоторое время вновь обращались, но уже на новом, более высоком теоретическом уровне: модели Перрена и Кельвина получили развитие в моделях Резерфорда и Томсона. Представления о строении атома постоянно совершенствуются. Насколько точна современная – «квантово-механическая» модель – покажет время. Именно поэтому в верхней части спирали, символизирующей путь познания, нарисован вопросительный знак.

3. Квантово-механическая модель атома

По современным представлениям атом – химически неделимая частица микроскопических размеров и массы (микрочастица) – носитель свойств химического элемента. Атом является *сложной электромагнитной системой*, состоящей из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов (в случае атома водорода – одного электрона).

Материя (от лат. *mater rerum* – мать вещей и *materia* – вещество; субстрат, субстанция; содержание) – объективная реальность, существующая независимо от нашего сознания и воспринимаемая нами с помощью органов чувств. Всё объективно существующее представляет собой различные формы существования и движения материи в пространстве и во времени. Существуют две формы материи – вещество и физическое поле.

Химия относится к естественным наукам, изучающим природу, иными словами, материю и законы её движения.

Химия изучает вещество на атомном и молекулярном уровне.

Вещество – форма существования материи, частицы которой имеют массу покоя и могут находиться в относительном покое.

Физическое поле – особая форма существования материи, не имеющая массы покоя (электрическое, магнитное, электромагнитное и гравитационное поля, сильное поле ядерных сил и поле слабых сил взаимодействия элементарных частиц).

Атомное ядро образуют *протоны* и *нейтроны*, имеющие общее название – *нуклоны*.

Протон открыт Э. Резерфордом в 1920 г. и назван им так потому, что эта частица представляет собой ядро атома водорода – первого химического элемента (англ. proton, от греч. prótos – первый).

Протий – самый лёгкий (массовое число равно 1), нерадиоактивный (стабильный) и наиболее распространённый (99,98 %) в земной коре нуклид *водорода*; ядро протия – это ничто иное как *протон*.

Нейтрон (англ. neutron, от лат. *neutrum* – ни тот, ни другой) открыт английским физиком Джеймсом Чедвиком в 1932 г. В этом же году немецкий физик-теоретик Вернер Гейзенберг и русский физик Дмитрий Дмитриевич Иваненко предложили *протонно-нейтронную* модель атомного ядра.

Нуклон, от лат. *nucleus* – ядро, происходящего от *nux* – орех.

Протон – стабильная элементарная частица, представляющая собой ядро самого лёгкого (обычного) атома водорода, которая имеет массу покоя и единичный положительный электрический заряд, равный по величине отрицательному электрическому заряду электрона (табл. 1). Стабильность протона условна, продолжительность его «жизни» хотя и велика, но конечна – 10^{30} - 10^{32} лет.



Джеймс Чедвик



Дмитрий Дмитриевич

Элементарные частицы в точном значении этого термина – первичные, далее неразложимые частицы, из которых состоят все вещества. В современной физике термин «элементарные частицы» обычно употребляется не в своём точном значении, а менее строго – для наименования большой группы мельчайших частиц материи, подчинённых условию, что они не являются атомами или атомными ядрами (исключение составляет протон). В эту группу входят около 400 частиц, в основном нестабильных. Число открытий таких частиц продолжает расти (и, скорее всего, их количество неограниченно велико). Истинно элементарными (далее неделимыми), или фундаментальными, в настоящее время считают, например, кварки, фотоны, глюоны и пока не обнаруженные экспериментально гравитоны.

Масса покоя – масса объекта, находящегося в состоянии покоя. Масса покоя частицы – это масса в системе отсчёта, в которой частица покоится; масса покоя – одна из основных характеристик элементарных частиц; обычно она называется просто *массой*.

Масса (от лат. *massa* – глыба, ком, кусок) – фундаментальная физическая величина, определяющая инерционные (инертные) и гравитационные свойства материи – от макроскопических тел до атомов и элементарных частиц. В СИ масса измеряется в кг.

Понятие массы было впервые введено Исааком Ньютоном (XVII в.) при определении импульса тела: импульс p , равный mv , прямо пропорционален скорости тела v , где m – коэффициент пропорциональности. *Инертная (инерционная)* масса входит во второй закон механики Ньютона: $F = ma$. Тело, массой m , создаёт поле тяготения, пропорциональное этой массе, и испытывает притяжение со стороны других тел, что обуславливает наличие *гравитационной* массы, эквивалентной инертной.

В теории относительности имеются понятия *массы покоя* и *релятивистской* (от лат. *relati- vus* – относительный) массы.

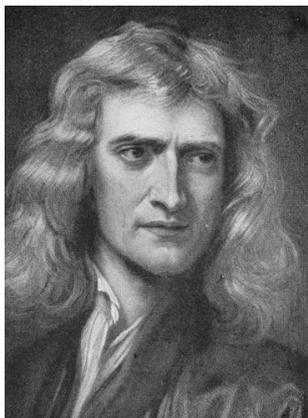
Положительный заряд протона – электрический заряд, считающийся наименьшим, то есть *элементарный заряд*; его рассчитал в 1911 г. американский физикохимик Роберт Эндрюс Милликен.

При описании объектов атомных масштабов заряд протона принимается за единицу. Его абсолютное значение можно вычислить,

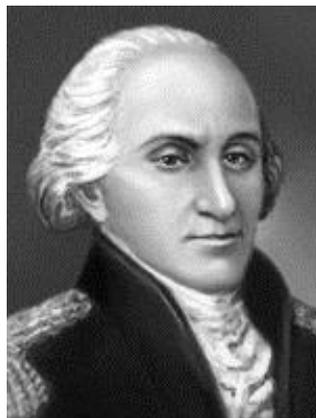
зная, что электрический заряд в 96 485 Кл (*постоянная Фарадея*) равен заряду N_A (*число, или постоянная, Авогадро*) электронов: $96\,485/6,022 \cdot 10^{23} \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл [Кл – сокращение от *Кулон* (по имени французского физика Шарля Кулона) – единица количества электрического заряда].

Нейтрон – электрически нейтральная элементарная частица с массой покоя, незначительно превышающей массу покоя протона (табл. 1).

Относительные массы протона и нейтрона принимаются равными 1 а. е. м. Обозначаются эти частицы так: протон – p, или ${}^1_1\text{p}$; нейтрон – n, или ${}^1_0\text{n}$ (надстрочный индекс обозначает массу, подстрочный – электрический заряд) (табл. 1).



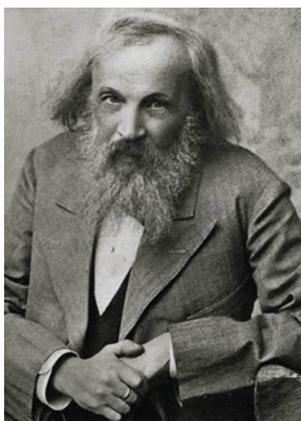
Исаак Ньютон
(1643-1727)



Шарль Огюстен де Кулон
(1736-1806)

А. е. м. (или *дальтон*) – *атомная единица массы*, равная 1/12 массы атома нуклида углерода-12 (${}^{12}\text{C}$); 1 а. е. м. = $(1,6605655 \pm 0,0000086) \cdot 10^{-27}$ кг. Международное обозначение – u. Единица массы, применяемая в атомной и ядерной физике для выражения масс *элементарных частиц*, атомов и молекул наряду с единицами СИ.

Число протонов, равное числу электронов в электрически нейтральном атоме, определяет заряд ядра атома (Z), которому соответствует порядковый номер элемента в Периодической системе химических элементов Дмитрия Ивановича Менделеева.



Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907) –
русский химик

Сумма протонов и нейтронов в ядре атома называется *массовым числом* и обозначается буквой *A*:

$$A = Z + N.$$

Электрон (символы e , e^- или ${}_{-1}^0e$) – стабильная элементарная частица, материальный носитель наименьшей массы и наименьшего отрицательного электрического заряда в природе со свойствами волны (ему характерен корпускулярно-волновой дуализм). Масса покоя электрона более чем в 1836 раз меньше массы покоя протона (рис. 12). Электрон не имеет определённых размеров, и лишь приближённо можно наметить его «радиус» ($\sim 1,4 \cdot 10^{-3}$ пм).

Корпускулярно-волновой дуализм (двойственность) – это лежащее в основе квантовой теории представление о том, что в поведении микрообъектов проявляются как корпускулярные, так и волновые свойства. Корпускула – маленькая частица в классической физике, движется согласно законам механики Ньютона.

За единицу измерения размеров атома принят пикометр (от *pico*, по исп. *pico* – малая величина, по франц. – клюв или маленькое количество, либо от итал. *piccolo* – маленький и метр, по франц. *metre*, от греч. *metron* – мера) – основная единица длины в десятичной системе мер; $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$.

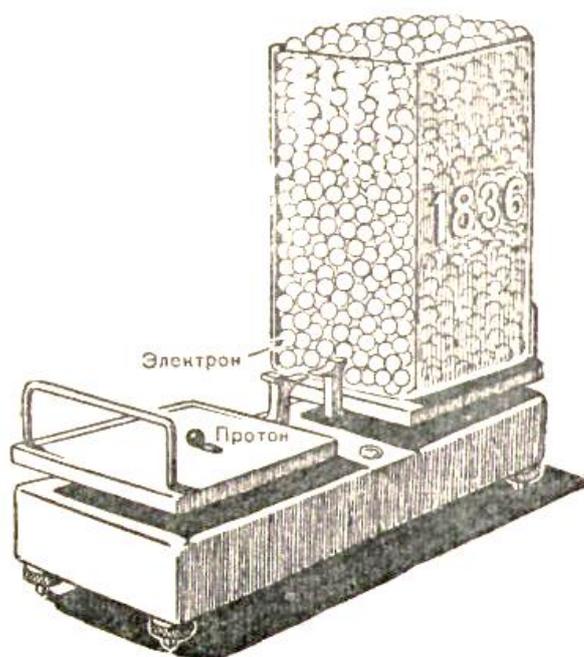


Рис. 12. Соотношение масс протона и электрона

Таблица 1

Характеристика элементарных частиц – протона, нейтрона и электрона

Частица	Обозначения	Заряд		Масса покоя	
		Кл	относительный	кг	относительная а. е. м.
Протон	$p, {}^1_1p$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,0073
Нейтрон	$n, {}^1_0n$	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,0087
Электрон	$e, e^-, {}^0_{-1}e$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,0005

Поскольку в электрически нейтральном атоме число электронов равно числу протонов, с помощью периодической системы химических элементов можно легко определить число протонов, нейтронов и электронов в атоме любого химического элемента.

Например, натрий в периодической системе химических элементов имеет порядковый номер 11 и атомную массу 22,99 (~23) а. е. м. Следовательно, ядра большинства электрически нейтральных атомов натрия состоят из 11 протонов и 12 нейтронов ($23 - 11 = 12$), и вокруг них движутся 11 электронов.

Вид (совокупность) атомов с определённым значением заряда ядра Z (числом протонов в ядрах) называется химическим элементом.

Совокупность – сочетание, общая сумма, общее количество чего-либо.

Элемент, от лат. *elementum* – простейший, первоначальный, основной.

У древнегреческих философов-материалистов – одно из первоначал, одна из составных частей природы, лежащих в основе всех вещей и явлений. О том, как возникло слово «элемент» в латинском языке, единого мнения нет. Существует такая точка зрения: когда в Древнем Риме хотели подчеркнуть, что речь идёт о чём-то простом, то говорили: «Это просто, как последовательность букв в алфавите: эль, эм, эн». Возможно, отсюда и пошло слово «элемент».

В атомах одного и того же химического элемента может содержаться разное число нейтронов. Такие атомы при одинаковом числе протонов имеют разное массовое число и, следовательно, разную массу.

Вид атомов с определёнными значениями заряда Z (числом протонов в ядрах) и массового числа A называется нуклидом или *вид атомов данного химического элемента с определённым значением массового числа называется нуклидом.*

Нуклид обозначают символом соответствующего химического элемента с указанием массового числа его атомов – ${}^A\text{Э}$ или атомного номера подстрочным и массового числа надстрочным индексами – ${}^A_Z\text{Э}$, например, ${}^{12}_6\text{C}$. Другая форма записи нуклида – название химического элемента с указанием массового числа его атомов, например углерод-12.

Нуклиды с разным массовым числом, а, следовательно, с разным числом нейтронов, называются изотопами.

Изотопы своё название получили от греч. *isos* – равный, одинаковый, подобный и *tópos* – место, так как занимают одно место в периодической системе химических элементов.

В научной литературе термин «изотопы» длительное время употреблялся не только в указанном значении, но и в единственном

числе для обозначения *нуклида*. В настоящее время такое использование термина «изотопы» неправильно.

В природе существуют стабильные и нестабильные (радиоактивные) нуклиды. В настоящее время известно более 300 стабильных нуклидов. Искусственные радиоактивные нуклиды получают в результате ядерных реакций.

Количество нуклидов всех известных химических элементов превышает 2 600. Максимальное число стабильных изотопных нуклидов у олова – двенадцать – с массовыми числами от 112 до 124. Есть и элементы-одиночки, представленные всего одним нуклидом, – это Be, F, Na, Al, P и др.

Таким образом, изотопы – это семейство нуклидов химического элемента, например, водорода: ^1H (обычный водород, или протий), ^2H (D – дейтерий), ^3H (T – тритий). Водород является единственным химическим элементом, нуклиды которого имеют собственные названия и даже символы. Тритий, который можно получить только искусственным путём, радиоактивен. Искусственным путём получены также сверхтяжёлые нуклиды водорода: ^4H , ^5H , ^6H .

Относительная атомная масса, или просто **атомная масса**, **химического элемента** ($A_{\text{отн.}}$, или A_r) *равна среднему арифметическому масс атомов нуклидов элемента с учётом их молярной доли в природе (распространённости)*. Индекс «r» происходит от лат. *relativus* – относительный.

$$A_r(\text{Э}) = \sum A_i \cdot x_i, \quad x_i = n_i/n,$$

где A_i – массовое число данного нуклида;

x_i – молярная доля данного нуклида в природной смеси;

n_i – число атомов данного нуклида;

n – суммарное число атомов всех нуклидов.

Например, природный хлор состоит из двух нуклидов: ^{35}Cl и ^{37}Cl , массы которых соответственно равны 34,964 и 36,961 а. е. м., а относительные распространённости составляют 75,53 и 24,47 %. Относительная атомная масса хлора равна: $(34,964 \cdot 75,43 + 36,961 \cdot 24,47) / 100 = 35,453$ а. е. м.

Относительная атомная масса химического элемента практически совпадает с массовым числом его атомов ($A_r \approx A$),

которое имеет целочисленное значение. Обратите внимание на тот факт, что хлор, наряду с медью, рубидием и гафнием, является химическим элементом, атомная масса которого не округляется до целого числа.

Атомная масса является одной из основных характеристик химического элемента.

При химическом взаимодействии атомов их ядра остаются без изменения, а строение внешних электронных оболочек изменяется вследствие перераспределения электронов между ними. Способность атома химического элемента отдавать или присоединять электроны, зависящая от заряда его ядра, строения электронной оболочки и радиуса, определяет его химические свойства.

Электронная оболочка атома – это пространство вокруг ядра, в котором находятся принадлежащие ему электроны.

Электроны атома с примерно равной энергией образуют *электронный слой (электронную оболочку или энергетический уровень)*.

Энергетические уровни атома нумеруются по возрастанию энергии, а электронные слои – по удалённости от ядра, и обозначаются буквами: первый уровень (слой) – К, второй – L, третий – M, четвёртый – N и т. д. На основании более тонких различий в энергии электронов уровни подразделяются на *подуровни (подслои, или подоболочки)*.

Расстояние от ядра до наиболее удалённого электрона определяет размер атома, который составляет весьма малую величину – порядка 100 пм в поперечнике. Диаметр атомного ядра, если считать его шарообразным, – порядка 10^{-2} - 10^{-3} пм, то есть ядро в 10-100 тысяч раз меньше самого атома и занимает примерно $1/10^{15}$ часть его объёма (рис. 13).

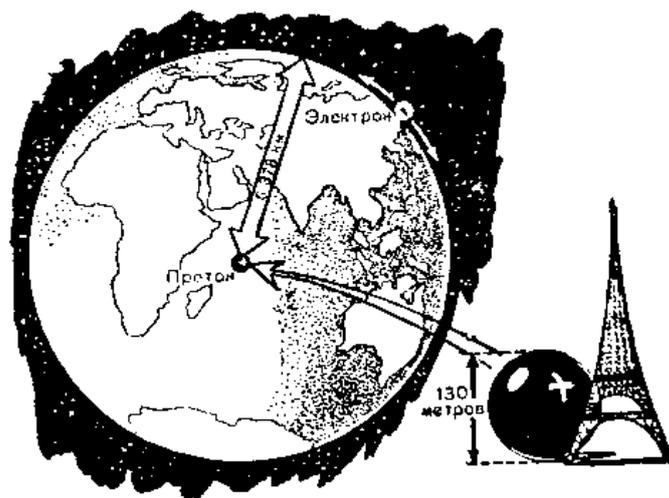


Рис. 13. Соотношение размеров ядра и электронной оболочки атома

Атомы нельзя увидеть ни в один оптический микроскоп. По своим размерам они во столько раз меньше обыкновенного яблока, во сколько раз яблоко меньше земного шара.

Если для наглядности представить атомное ядро увеличенным до 1 мм, то атом в этом случае увеличится до 100 м (размер футбольного поля 90×120 м). В то же время вся масса атома фактически сосредоточена в его ядре. Если бы можно было собрать 1 см^3 атомных ядер, то их масса оказалась бы равной приблизительно 114 млн. т! Трудно даже представить себе, насколько огромна плотность ядерного вещества, так как она чрезвычайно велика по сравнению с плотностью обычных веществ и составляет около 10^{14} г/см^3 .

4. Движение электрона в атоме

Электрон в атоме не может быть неподвижным, так как под действием силы электростатического притяжения он немедленно упал бы на положительно заряженное ядро. Но электрон и не вращается вокруг атомного ядра.

Согласно современным представлениям электрон имеет двойственную природу, проявляя одновременно свойства частицы (вещества) и электромагнитной волны (поля).

Волновые свойства электрона были предсказаны Л. де Бройлем в 1924 г.: «Любая движущаяся частица одновременно обладает и

механическими, и волновыми свойствами». В 1927 г. волновые свойства электрона установлены экспериментально американскими учёными Дж. Девиссоном и А. Джермером.



Лестер Хэлберт Джермер
(1896-1971)



Джозеф Клинтон Девиссон
(1881-1958)

Частица – это сосредоточение вещества в малой части пространства. Движение частицы характеризуется траекторией (координатами) и скоростью в каждый момент времени.

Л. де Бройль в 1924 г. установил, что частице массой m , движущейся со скоростью v , соответствует волна длиной λ : $\lambda = \frac{h}{mv}$, где h – постоянная Планка (квант действия – фундаментальная физическая постоянная; введена М. Планком в 1900 г., равна $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Предположение де Бройля подтвердилось экспериментально при исследовании дифракции электронов и нашло применение в электронных микроскопах.

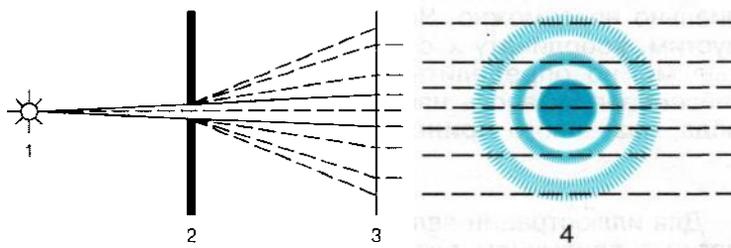
Волна – процесс, занимающий значительный объём двухмерного пространства и развивающийся во времени, чаще всего периодически. Характеристиками волны являются её длина, частота, скорость движения, а также амплитуда и её знак.

Амплитуда (от лат. *amplitudo* – величина) – наибольшее отклонение (от среднего значения) величины, совершающей *гармонические колебания*, то есть колебания, при которых физическая (или любая другая) величина изменяется с течением времени по синусоидальному закону. Например, отклонение маятника от положения равновесия. Другими словами, амплитуда определяет размах колебаний. В строго периодических колебаниях амплитуда – величина постоянная.

Наличие *массы* и *заряда* характеризует электрон как *частицу*, а способность электрона подвергаться *дифракции* и *интерференции* свидетельствует о его *волновых свойствах*.

Дифракция (от лат. diffractus – разломанный, преломлённый) – в первоначальном узком смысле – огибание волнами (световыми, звуковыми) препятствий. В современном более широком смысле – любое отклонение при распространении волн от законов геометрической оптики. Благодаря дифракции волны могут попадать в область геометрической тени: огибать препятствия, стелиться вдоль поверхности, проникать через небольшие отверстия в экранах. Например, звук может быть услышан за углом дома или радиоволна может проникнуть за горизонт даже без отражения от ионосферы.

Дифракция микрочастиц (электронов, нейтронов, атомов) наблюдается при рассеянии их кристаллами или молекулами жидкостей и газов 2, при котором из начального пучка частиц 1 возникают дополнительные отклонённые пучки этих же частиц 3 (рис. 14). Этот эффект обусловлен тем, что при взаимодействии частицы с кристаллом или молекулой её энергия меняется, к ней добавляется потенциальная энергия взаимодействия, что приводит к изменению движения частицы и соответственно меняется характер распространения связанной с ней волны.



1 – источник электронов, 2 – кристалл, 3 – экран, 4 –
электронограмма

Рис. 14. Схема дифракции электронов на кристалле

Интерференция (от лат. inter – взаимно и ferio – ударяю) – сложение волн, при котором происходит их усиление или ослабление, т.е. увеличение или уменьшение *амплитуды* результирующей волны. Наблюдается только при сложении когерентных (с одинаковой

частотой) волн. В природе интерференцией объясняется радужная окраска тонких масляных плёнок, крыльев насекомых.

Особенности поведения электрона в атоме вызваны прежде всего его волновыми свойствами, так как движение волны принципиально отличается от движения частицы. При описании движения волны нельзя пользоваться понятием «траектория». Поэтому для характеристики движения электрона вместо терминов «траектория» и «орбита», опираясь на законы квантовой (волновой) механики, применяют вероятностный подход.

Поскольку электрон обладает волновыми свойствами, его движение в атоме подобно световым и звуковым волнам или колебаниям струны можно описать *волновым уравнением*. Такое уравнение было предложено Э. Шрёдингером в 1926 г.: $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - V)\Psi = 0$, где h – постоянная Планка; m – масса электрона; E – полная энергия электрона; V – потенциальная энергия электрона; x, y, z – координаты электрона; Ψ – волновая функция, или функция «пси», которая количественно характеризует амплитуду трёхмерной волны электрона.

Электронные (как и все квантово-механические) волны – это волны амплитуды вероятности. Вероятность обнаружения электрона в том или ином околядерном атомном пространстве изменяется по волновому закону.

Физический смысл волновой функции $\Psi(x, y, z)$ таков, что квадрат её значения Ψ^2 пропорционален плотности вероятности нахождения электрона в какой-либо точке пространства с координатами x, y, z , а $\Psi^2 dV$ – вероятность нахождения электрона в объёме $dV(dx dy dz)$. Определяя значения функции Ψ , удовлетворяющие уравнению Шрёдингера, рассчитывают границы околядерного атомного пространства, или атомной орбитали, где с наибольшей вероятностью пребывает электрон.

Уравнение Шрёдингера имеет много решений, каждое из которых описывает электронное облако и соответствующую ему полную энергию и показывает вероятность пребывания электрона в данной точке пространства. Каждое из этих решений определяется квантовыми числами (раздел 5).

Важнейшим принципом квантовой механики является установленный в 1927 г. В. Гейзенбергом *принцип неопределённости*, отражающий статистическую картину наблюдений. *Невозможно одновременно точно определить положение в пространстве микрочастицы и скорость её движения (или импульс)*, то есть нельзя движение микрочастицы характеризовать траекторией как линией.

Математическое выражение принципа неопределённости: $\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\pi} = \hbar$, где Δq – неопределённость координат, или положения, частицы в пространстве; Δp – неопределённость её импульса ($p = mv$, где m – масса частицы, v – её скорость); h – постоянная Планка, \hbar – приведённая постоянная Планка.

Из принципа неопределённости следуют два вывода:

- невозможно представить траекторию движения электрона в атоме;
- электрон в атоме нельзя рассматривать с математической точностью; можно лишь вычислить вероятность его пребывания в околоядерном атомном пространстве.

Квантовая механика показала, что *электрон движется по всему атомному объёму, образуя электронное облако, которое для разных электронов может иметь разную форму* (рис. 20). При этом частота пребывания электрона (плотность электронного облака) в той или иной области атомного пространства неодинакова (рис. 15), то есть движение электрона в атоме носит вероятностно-волновой характер.

Таким образом, движение электрона описывают через *вероятность* его нахождения в данной точке атомного пространства. В одних областях такого пространства электрон можно обнаружить чаще (и говорят о большей вероятности его нахождения в них), в других – реже (меньшая вероятность пребывания его там), в третьих он не бывает никогда (тогда говорят о нулевой вероятности). Соответственно говорят о повышенной или пониженной электронной плотности в разных областях атомного пространства; вблизи атомного ядра она практически равна нулю.

Согласно законам квантовой механики электрон в силу высокой скорости движения в атоме ($2 \cdot 10^6$ м/с, или 2000 км/с) оказывается как бы находящимся одновременно во всём его объёме кроме ядра, образуя электронное облако с неравномерной плотностью, которое у

электронов одного и того же атома может иметь разную форму. Формы электронных облаков аналогичны *атомным орбиталям*.

Употребляя выражения «электронное облако» и «распределение электронной плотности», следует помнить, что электронное облако – это не наглядный образ самого электрона, а изображение распределения вероятности его нахождения в той или иной единице объёма атомного пространства.

Термин «орбиталь» принят в 1962 г. вместо термина «орбита». Строго говоря, орбиталь – понятие математическое, его смысл вытекает из *волнового уравнения Шрёдингера*.

Атомной орбиталью называется пространство вокруг атомного ядра, в котором наиболее вероятно пребывание электрона с определённой энергией; обычно такая вероятность принимается равной 90 %.

Например, для атома водорода на расстоянии более 120 пм от ядра вероятность пребывания электрона становится настолько малой, что ею можно пренебречь. И, очертив вокруг атомного ядра сферу радиусом 120 пм, можно сказать: «Вот область пространства, где движется электрон в атоме водорода».

Атомная орбиталь (АО) характеризуется энергией, размерами, формой и ориентацией в пространстве относительно ядра атома.

Для уточнения понятия «орбиталь» приведём такую аналогию. Допустим, имеется множество фотографий одного из участников футбольного матча, например вратаря. Используя эти фотографии, можно нанести на чертёж все точки футбольного поля, где во время матча в разные моменты застал вратаря объектив фотографа. Ясно, что наибольшее число отметок придётся на участки поля, непосредственно примыкающие к воротам, – там вратарь бывает чаще, поэтому там больше и вероятность его обнаружения. Полученное таким способом «вратарное облако», конечно, не будет образом самого вратаря, а будет характеризовать его движение по футбольному полю во время матча.

Изменение вероятности нахождения электрона на каком-либо удалении от атомного ядра можно изобразить при помощи графика. Но такой способ недостаточно нагляден, поэтому принято

изображать вероятность нахождения электрона при помощи точек: чем больше вероятность нахождения электрона в той или иной области атомного пространства, тем больше плотность точек. Именно таким образом на рис. 15 изображено электронное облако атома водорода.

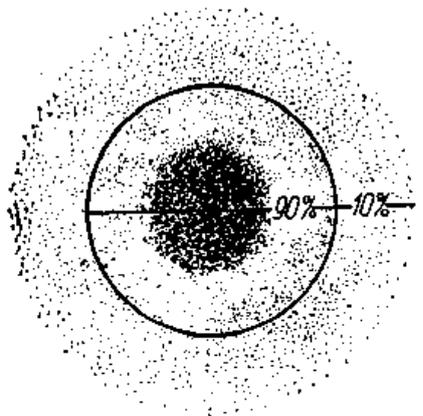


Рис. 15. Электронное облако и граница атомной орбитали в атоме водорода

Причём точки на рисунке нельзя отождествлять с электроном. Не корректным будет и утверждение, что электрон «размазан в пространстве» – просто невозможно знать, где именно в данный момент времени он находится. Рядом с атомным ядром, а также на значительном удалении от него вероятность нахождения электрона мала, но не равна нулю. Расстояние от атомного ядра, на котором вероятность нахождения электрона наиболее высока, принято называть атомным радиусом. Так, например, радиус атома водорода равен 78 пм.

Граничная поверхность атомной орбитали характеризуется изоэлектронной плотностью, то есть она является поверхностью, равной электронной плотности. Все атомные орбитали изображаются трёхмерными фигурами. Возникновение, например, p-орбиталей можно представить вращением их двумерных изображений на 180° вокруг соответствующих осей декартовой системы координат этих осей. Орбитали $3d_{z^2}$ и $3d_{x^2-y^2}$ располагаются вдоль, а $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xz}$ – между этими осями (см. рис. 20).

Графически атомную орбиталь принято изображать в виде *квантовой (энергетической) ячейки* в форме круга \circ , черты — или

квадрата (клетки) \square , а электроны – в виде направленных вверх или вниз стрелок, обозначающих их спины: $\uparrow\downarrow$ – спаренные электроны с противоположными спинами; \uparrow – неспаренный электрон; свободная, или вакантная, орбиталь – \square .

Вследствие закономерностей движения электронной волны в ограниченном пространстве круговой («боровской») орбиты возникает так называемая трёхмерная стоячая волна, наглядной моделью которой является механическая одномерная стоячая волна колеблющейся струны, то есть на длине орбиты укладывается целое число волн (рис. 16).

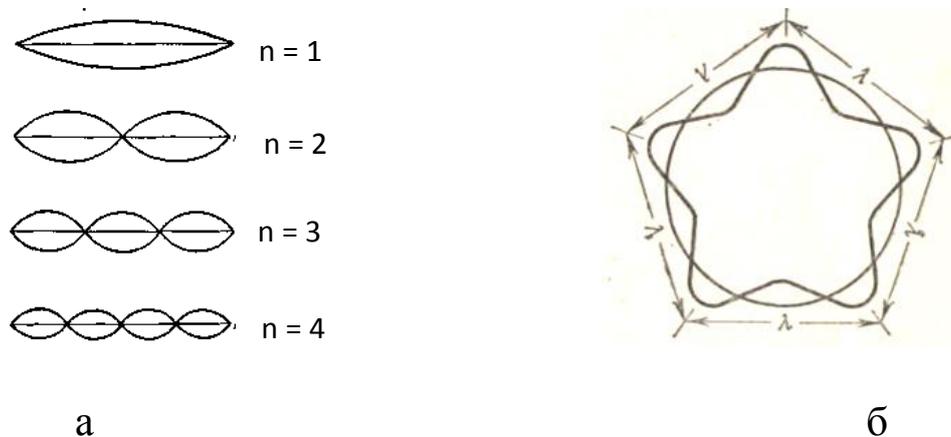


Рис. 16. Стоячие волны (а) в колеблющейся струне и (б) электронная волна в пределах атома ($n = 5$)

Отсюда вытекают закономерности математического описания волновых свойств электрона в атоме, который может находиться не в любых, а только в определённых состояниях, то есть для состояний электрона в атоме и величин, их характеризующих, свойственна квантованность (дискретность).

Аналогией может служить человек, совершающий серию прыжков с пола – на стул, со стула – на стол и обратно. При известной сноровке он может запрыгнуть с пола сразу на стол, но никакая физическая подготовка не позволит ему оказаться где-нибудь в промежутке между поверхностями (пол – стул – стол). Нечто подобное происходит и в атоме: энергия электрона может принимать только определённые значения.

5. Квантовые числа

Основная характеристика, определяющая состояние электрона в поле атомного ядра, – его энергия, которая принимает лишь определённые квантованные значения. Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами). Электронное облако характеризуется четырьмя параметрами, так как электрон в атоме участвует в двух видах движения: *орбитальном* относительно ядра и *собственном вращательном*. Следовательно, для полной характеристики состояния электрона в атоме необходимо иметь четыре параметра:

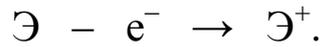
- | | | |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • <i>энергию электрона</i> • <i>величину орбитального момента количества движения электрона</i> • <i>направление орбитального момента количества движения электрона</i> | } | <p>характеризуют движение электрона в атоме вокруг ядра</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> • <i>направление собственного момента количества движения электрона</i> | } | <p>характеризует собственное (как бы вращательное) движение электрона</p> |

Эти параметры вследствие волновых свойств электрона, также как и его энергия, принимают определённые значения, то есть их величины пропорциональны безразмерным величинам, называемым *квантовыми числами*.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона в атоме водорода и общий запас энергии электронов в многоэлектронном атоме определённого энергетического уровня атома. Это число определяет и размеры атомной орбитали. Чем большей энергией обладает электрон, тем менее прочно он связан с атомным ядром.

Главное квантовое число может принимать значения натуральных чисел от единицы до бесконечности: $n = 1, 2, 3, \dots \infty$. Число энергетических уровней атома в основном состоянии равно номеру периода в периодической системе химических элементов, в котором находится данный элемент. Поэтому для электронов атома n изменяется от 1 до 7 (соответственно номеру периода в периодической системе химических элементов). Энергетические уровни обозначаются арабскими цифрами, соответствующими

значению n или латинскими буквами K, L, M, N, O, P, Q и т. д. При $n = 1$ электрон находится на первом (или K-энергетическом) уровне, то есть в состоянии с минимальной энергией. По мере возрастания n энергия уровней, которая имеет отрицательные значения, увеличивается. При $n \rightarrow \infty$ энергия притяжения электрона атомным ядром стремится к нулю. Электрон отрывается от атома, и происходит его ионизация:



Физический смысл главного квантового числа иллюстрирует рис. 16а, на котором указано, что число стоячих волн однозначно определяется значением n . Поскольку электронные волны в атоме представляют собой более сложный процесс, чем стоячая волна колеблющейся струны, состояние электрона определяется не одним, а четырьмя квантовыми числами.

На рис. 17 представлена диаграмма, на которой положение каждого энергетического уровня атома отображается горизонтальной чертой. Разность энергий между первым и вторым уровнями относительно велика. Однако она резко уменьшается между каждым последующими энергетическими уровнями, так как с увеличением заряда атомного ядра усиливается притяжение между этим ядром и электронами, что сопровождается уменьшением размера атома.

Энергетическое состояние электронов в атоме, изображаемое с помощью соответствующей *диаграммы*, лишь качественно характеризует относительные энергии электронов на разных энергетических уровнях и подуровнях (рис. 17 и 24).

Помимо энергии главное квантовое число определяет *размеры атомной орбитали*. Чем больше значение n , тем больше энергия электрона, и тем дальше от атомного ядра располагается область его наиболее вероятного нахождения, и, следовательно, больше радиус (r) атома:

$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_n ; \quad r_1 < r_2 < r_3 < \dots < r_n.$$

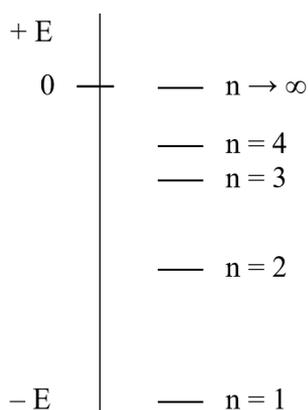


Рис. 17. Диаграмма энергетических уровней атома

Значение главного квантового числа указывает также на число подуровней на энергетическом уровне. Так, например, первый энергетический уровень ($n = 1$) состоит из одного подуровня, второй ($n = 2$) – из двух, третий ($n = 3$) – из трёх и т. д. Расщепление энергетических уровней на подуровни А. Зоммерфельд объяснил тем, что электроны движутся не по круговым, а по эллиптическим орбитам.

Таким образом, *главное квантовое число характеризует энергетический уровень атома и среднее расстояние, на которое электрон этого уровня удалён от атомного ядра, обозначает номер энергетического уровня и определяет в нём число подуровней, а также соответствует номеру периода в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева (табл. 2).*

Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число (l) характеризует момент количества движения (момент импульса) электрона вокруг атомного ядра. Иными словами, оно уточняет энергетическое состояние электрона в атоме в пределах энергетического подуровня.

Орбитальный момент количества движения L (или просто орбитальный момент) частицы, движущейся вокруг центра вращения по некоторой орбите, определяется произведением mvr , где m – масса частицы; v – вектор её скорости; r – радиус-вектор, соединяющий центр вращения с частицей. L является векторной величиной; направление вектора L перпендикулярно плоскости, в которой расположены векторы v и r , т.е. перпендикулярно плоскости орбиты (рис. 18).

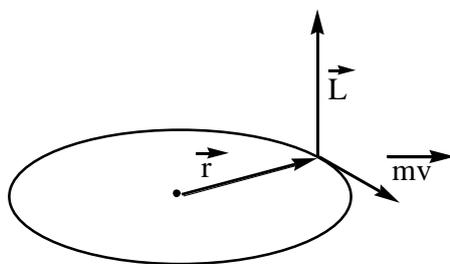


Рис. 18. Орбитальный момент количества движения

Орбитальный момент количества движения электрона, согласно квантовой механике, может принимать только дискретные значения, задаваемые орбитальным квантовым числом, поэтому формы электронных облаков не могут быть произвольными: каждому значению l соответствует определённая форма электронного облака. *Момент импульса* (от лат. momentum – время, миг; impulsus – удар, толчок) тоже, что момент количества движения – одна из важных характеристик вращательного движения. Единица момента импульса – $\text{кг}\cdot\text{м}^2/\text{с}$. Вектор момента импульса электрона в атоме расположен вдоль оси, вокруг которой движется электрон в направлении, определяемом правилом правой руки: если разместить большой, указательный и средний пальцы взаимно перпендикулярно и направить указательный в сторону движения электрона, средний – к центру вращения, то большой палец покажет направление вектора импульса.

Значения l задаются для каждого энергетического уровня главным квантовым числом. Для электронов, находящихся на энергетическом уровне со значением n , l может принимать значения натуральных чисел от 0 до $n - 1$. Это значит, что количество возможных значений l (*число энергетических подуровней*) равно значению n (табл. 2), но фактически, ни один уровень не имеет больше четырёх подуровней.

Энергия электронов, характеризуемых одинаковыми значениями n , но разными значениями l , неодинакова, так как они занимают разные атомные орбитали. Совокупности электронов с одинаковыми значениями l образуют энергетические подуровни, которые обозначаются буквами: s, p, d, f (и далее по алфавиту). Энергетические подуровни, характеризующиеся значениями l : 0, 1, 2, 3, называют соответственно s-, p-, d-, f-подуровнями, а находящиеся на них электроны s-, p-, d-, f-электронами. Для обозначения энергетических подуровней взяты начальные буквы английских

названий, обозначавших до 1890 г. серии спектральных линий атомов щелочных металлов: *s* – sharp (резкая), *p* – principale (основная), *d* – diffusion (диффузная, размытая) и *f* – fundamental (фундаментальная). Эти обозначения никак не связаны с формами граничных поверхностей атомных орбиталей.

Первый энергетический уровень ($n = 1, l = 0$) состоит из одного *s*-подуровня; второй ($n = 2$), третий ($n = 3$) и четвёртый ($n = 4$) энергетические уровни состоят соответственно из двух (*s, p*), трёх (*s, p, d*) и четырёх (*s, p, d, f*) подуровней. Больше четырёх подуровней не заполняется, так как значения $l: 0, 1, 2, 3$ характеризуют энергию электронов всех 118 известных в настоящее время химических элементов. Значения l определяет также формы атомных орбиталей (электронных облаков) (рис. 20):

- при $l = 0$ энергетическому *s*-подуровню соответствует орбиталь сферической формы, называемая *s*-орбиталью;
- при $l = 1$ *p*-подуровень содержит три орбитали в форме объёмной восьмёрки (гантели), называемые *p*-орбиталями;
- при $l = 2$ *d*-подуровень содержит пять *d*-орбиталей, четыре из которых имеют форму двух взаимно перпендикулярных объёмных восьмёрок, а одна – объёмную восьмерку, находящуюся в торе;
- при $l = 3$ *f*-подуровень содержит семь *f*-орбиталей сложной формы.

Энергетические подуровни принято обозначать двумя символами: цифровым (главное квантовое число) и буквенным (орбитальное квантовое число), например: $1s, 2s, 2p, 3d, 4f$.

В многоэлектронном атоме, вследствие межэлектронных взаимодействий, в пределах одного энергетического уровня величины энергии подуровней различны, причём $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$.

Таким образом, *орбитальное квантовое число характеризует тип и энергию подуровня, а также определяет форму атомной орбитали* (табл. 2).

Магнитное квантовое число (m_l) характеризует проекцию орбитального момента количества движения (момента импульса) электрона, который как величина векторная может совпадать с направлением внешнего электрического или магнитного поля, иметь противоположное направление или принимать промежуточные значения. Количество положений этого вектора, а следовательно, и

проекций его на произвольно выбранную ось, обычно совмещаемую с направлением внешнего поля, определяется значением m_l (рис. 19).

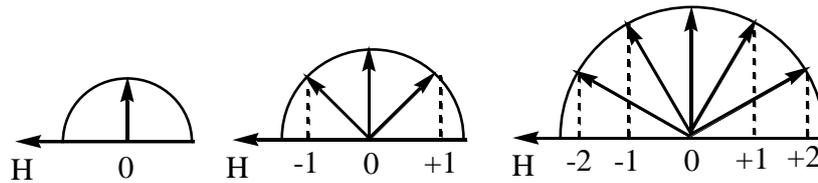


Рис. 19. Ориентации орбитального момента количества движения электрона относительно направления внешнего магнитного поля

Иными словами, магнитное квантовое число связано с магнитным моментом электрона, обусловленным его орбитальным движением как заряженной частицы в электрическом или магнитном поле, и характеризует ориентацию атомных орбиталей относительно направления этого поля.

Магнитное квантовое число может принимать целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая нуль, то есть $2l + 1$ значений, которым соответствует число атомных орбиталей на данном энергетическом подуровне.

Следует отличать количество значений, которое может принимать магнитное квантовое число при данном l , от самих его значений. Количество значений m_l – это число энергетических состояний (атомных орбиталей), в которых могут находиться электроны данного энергетического подуровня. При определённых n и l может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Эти состояния называются *вырожденными*. Так, для s -электронов возможно лишь одно состояние ($2 \cdot 0 + 1 = 1$), для p -электронов – 3 состояния ($2 \cdot 1 + 1 = 3$), для d - и f -электронов – соответственно 5 и 7 состояний (рис. 20), то есть s -, p -, d -, f -электроны вырождены однократно, троекратно, пяти- и семикратно.

Таким образом, m_l определяет число атомных орбиталей на энергетическом подуровне и их ориентацию в пространстве (табл. 2).

При помощи трёх квантовых чисел n , l и m_l описывается состояние электрона при перемещении его в пространстве с тремя степенями свободы относительно атомного ядра, то есть характеризуется атомная орбиталь, на которой находится данный электрон.

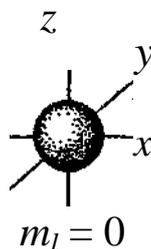
Вместе с тем электрон, обладая собственным моментом количества движения (моментом импульса), как электрически заряженная частица, имеет и собственный магнитный момент – *спин*.

Спиновое квантовое число (m_s), или просто *спин* (S), характеризует собственный момент количества движения (момент импульса) электрона.

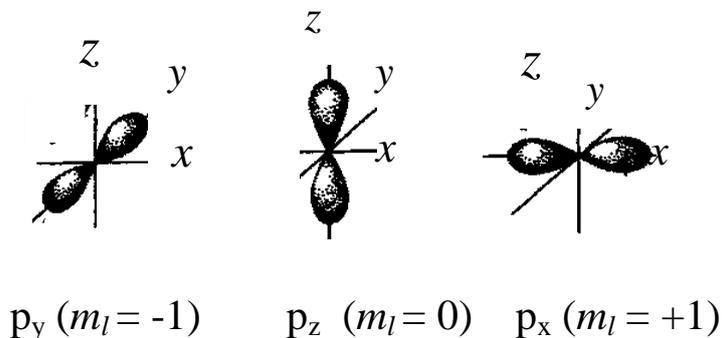
Спиновое квантовое число может принимать только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, в зависимости от того, параллельно или антипараллельно внешнему магнитному полю, ориентируется магнитное поле электрона, обусловленное его собственным движением.

Спин электрона – это внутренняя характеристика электрона, как масса или электрический заряд, *четвёртая степень его свободы, имеющая сугубо квантовый характер*. При переходе к классической механике *спин* обращается в нуль, и в этом смысле классического аналога не имеет.

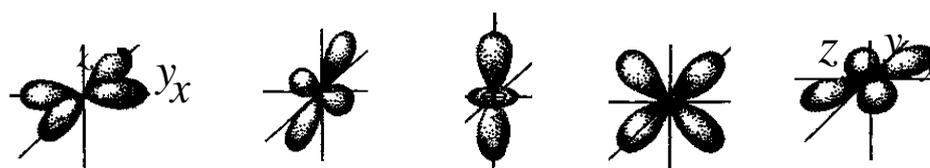
s-орбиталь ($l = 0$)



p-орбитали ($l = 1$)



d-орбитали ($l = 2$)



$$d_{xy} (m_l = -2) \quad d_{yz} (m_l = -1) \quad d_z^2 (m_l = 0) \quad d_{xz} (m_l = +1) \quad d_{x^2 - y^2} (m_l = +2)$$

f-орбитали ($l = 3$)

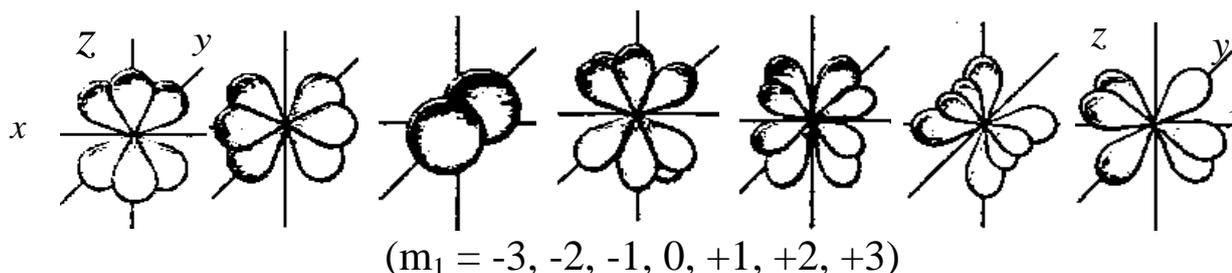


Рис. 20. Формы атомных орбиталей

Наличие у атомов спина в 1922 году подтвердили экспериментально немецкие физики Отто Штерн и Вальтер Герлах. Исследуемое вещество (серебро) разогревалось в специальной печи П до парообразного состояния (рис. 21). Пучок атомов, выделенный с помощью диафрагмы D, направлялся между полюсными наконечниками, создающими неоднородное магнитное поле.

Движение атомов происходило в вакууме и заканчивалось на стеклянной пластинке С (экран). Пучок атомов с точки зрения классических представлений должен был создать на экране сплошное размытое изображение, так как магнитный момент атомов может принимать любые значения. Согласно же квантовой теории, оперировавшей лишь орбитальным магнитным моментом, пучок атомов должен был либо расщепиться, по меньшей мере, на три части, либо остаться неизменным. Однако эксперимент показал, что пучок атомов одновалентных элементов делится на две одинаковые части, свидетельствуя о том, что магнитный момент атомов принимает не любые значения. Для объяснения этого эффекта американские физики Джордж Уленбек и Сэмюэл Абрахам Гаудсмит в 1925 г. выдвинули гипотезу о существовании у электрона собственного магнитного момента – спина, предположив, что электрон можно рассматривать как «вращающийся волчок» (отсюда и термин «спин», от англ. *spin* – вращение).



Отто Штерн
(1888-1969)



Вальтер Герлах
(1889-1979)



Джордж Юджин Уленбек
(1900-1988)



Сэмюэл Абрахам Гаудсмит
(1902-1978)

Выполненные позже опыты с пучками атомов других металлов, а также с пучками протонов и электронов доказали существование собственного магнитного момента у всех исследованных частиц, что явилось доказательством постулатов квантовой теории.

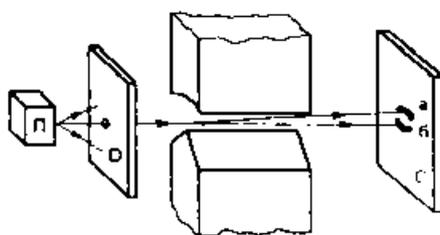


Рис. 21. Схема опыта Штерна-Герлаха

Значения спинового квантового числа $+1/2$ и $-1/2$ символически обозначают противоположно направленными стрелками \uparrow и \downarrow . Электроны, находящиеся на одной атомной орбитали и имеющие одинаковые значения квантовых чисел n , l , m_l , но противоположно

направленные (антипараллельные) спины: $\uparrow\downarrow$, называются *спаренными* или *неподелённой электронной парой*. Электроны с нескомпенсированными параллельными спинами: $\uparrow\uparrow$ называются *неспаренными*.

Таким образом, значения *спинового квантового числа* определяют проекции собственного магнитного момента электрона на ось квантования (рис. 22, табл. 2).

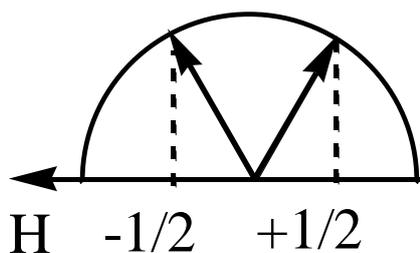


Рис. 22. Ориентации спинового момента электрона относительно внешнего магнитного поля

С целью наглядной иллюстрации понятия «спин» электрон уподобляют заряженному шарик, движущемуся вокруг своей оси по часовой или против часовой стрелки (рис. 23). Однако это крайне грубая аналогия, ибо электрон даже отдалённо не напоминает шарик. Представить же наглядно, что электрон как волна «крутится волчком», невозможно.

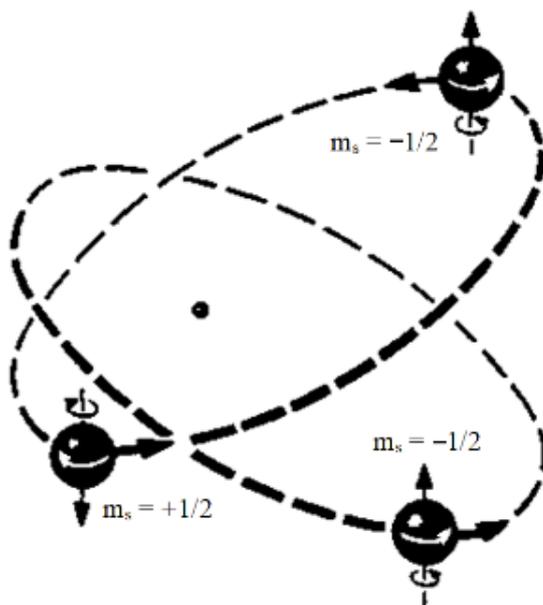


Рис. 23. Модель орбитального и собственного движения электронов как частиц в атоме лития

Таким образом, квантовые числа n , l , m_l определяют форму, размеры и ориентацию в пространстве атомных орбиталей (табл. 2).

Квантовые числа

Главное квантовое число	Орбитальное квантовое число	Магнитное квантовое число	Спиновое квантовое число
Характеризует энергию и номер энергетического уровня, количество подуровней на нём, средний размер атомных орбиталей	Характеризует энергию и тип энергетического подуровня, а также форму атомных орбиталей	Определяет ориентацию и число атомных орбиталей на энергетическом подуровне	Определяет направление собственного магнитного момента электрона
$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$	$l = 0, 1, \dots, (n - 1)$	$m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$	$m_s = \pm \frac{1}{2}, \uparrow$ или \downarrow

6. Принципы заполнения энергетических уровней, подуровней и атомных орбиталей электронами в многоэлектронных атомах



Дени Дидро (1713-1784) – французский писатель, просветитель

Ответьте, существует ли в природе атом, абсолютно похожий на другой атом?

Число электронов в электрически нейтральном атоме химического элемента определяется зарядом его ядра, который равен порядковому номеру этого элемента в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева, а порядок заполнения

электронами энергетических уровней, подуровней и орбиталей атома подчиняется *принципу минимума энергии, принципу Паули и правилу Хунда.*

Принцип минимума энергии – в атоме, находящемся в основном (невозбуждённом) состоянии, заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит в порядке возрастания энергии.

В многоэлектронных атомах взаимодействие между электронами, находящимися на разных энергетических уровнях, приводит к перераспределению энергий подуровней, которые определяются главным и побочным квантовыми числами. При больших значениях n энергии подуровней сближаются, и, начиная с $n = 4$, порядок их заполнения изменяется: электроны с бóльшим значением n и с меньшим значением l (рис. 24) оказываются связанными прочнее, чем электроны с меньшим значением n и бóльшим значением l .

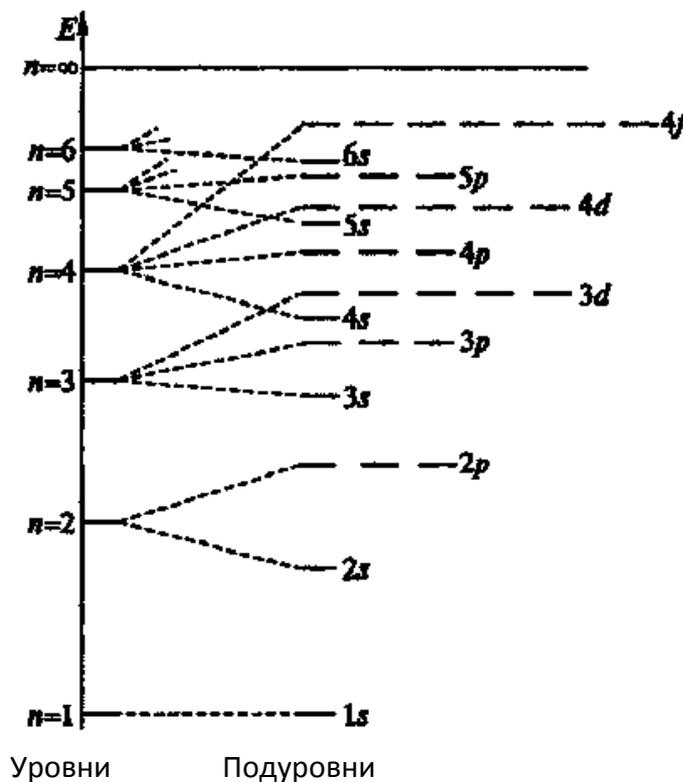


Рис. 24. Схема подразделения энергетических уровней атомов на подуровни

Заполнение энергетических подуровней атома электронами происходит согласно **правилу Клечковского** (русского химика и агрохимика):

- энергетические подуровни атома заполняются электронами в порядке увеличения суммы значений главного и побочного квантовых чисел ($n + l$);

- при одинаковых значениях суммы n и l заполнение электронами подуровней происходит в порядке возрастания значения n (табл. 3).

Таблица 3

Ряд Клечковского

Периоды						
I	II	III	IV	V	VI	VII
1s	2s, 2p	3s, 3p	4s, 3d, 5p	5s, 4d, 5p	6s, 4f, 5d, 6p	7s, 5f, 6d, 7p

Пример. Для 3d-подуровня ($n = 3, l = 2$) $n + l = 5$;

для 4s-подуровня ($n = 4, l = 0$) $n + l = 4$.

По правилу Клечковского 4s-подуровень будет заполняться раньше, т. к. $E_{4s} < E_{3d}$.

Для 4p-подуровня ($n = 4, l = 1$) $n + l = 5$; для 5s-подуровня ($n = 5, l = 0$) $n + l = 5$, 4p-подуровень будет заполняться раньше, т. к. $E_{4p} < E_{5s}$.

Пример. Какой энергетический подуровень в атоме будет заполняться электронами после заполнения 4p-подуровня?

Решение. Энергетическому подуровню 4p отвечает сумма $n + l$, равная 5. Такая же сумма отвечает подуровням 3d и 5s. Поскольку подуровню 3d соответствует меньшее значение n , то он будет заполняться раньше, а после заполнения 4p-подуровня будет заполняться 5s-подуровень, которому отвечает большее значение n .

Заполнение электронами энергетических подуровней атомов происходит в соответствии с порядком, называемым иногда **рядом Клечковского** (табл. 3), согласно которому в Периодической системе химические элементы расположены по периодам.



Вольфганг Паули
(1900-1958)



Всеволод Маврикиевич
Ключковский (1900-1972)



Фридрих Хунд
(1897-1997)

Начиная с шестого периода порядок заполнения подуровней приобретает более сложный характер. Например, $4f$ -электрон появляется не в атоме лантана ${}_{57}\text{La}$, а в атоме следующего за ним церия ${}_{58}\text{Ce}$; последовательное заполнение $4f$ -подуровня нарушается появлением $5d$ -электрона в атоме гадолиния ${}_{64}\text{Gd}$; заполнение $5f$ -орбиталей начинается с атома протактиния ${}_{91}\text{Pa}$, а не с атомов актиния ${}_{89}\text{Ac}$ и тория ${}_{90}\text{Th}$ (торий, так же как и Ac , является d -элементом). Причины этих и других исключений в настоящем пособии не рассматриваются.

Порядок заполнения электронами энергетических подуровней атомов можно представить в краткой форме:

$$E_{ns} < E_{(n-1)d} \approx E_{(n-2)f} < E_{np}.$$

Например, при $n = 4$ $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$; при $n = 6$, $E_{6s} < E_{5d} \approx E_{4f} < E_{6p}$.

Принцип минимума энергии, а следовательно, и порядок заполнения электронами энергетических подуровней, справедлив как для находящихся в основном (невозбуждённом) состоянии нейтральных атомов, так и ионов.

При заполнении электронами энергетических подуровней атомов хрома Cr , меди Cu , молибдена Mo , серебра Ag , гадолиния Gd , золота Au , палладия Pd и некоторых других химических элементов наблюдаются аномалии, как бы нарушается сформулированное Ключковским правило. В действительности это не является нарушением правила, поскольку атомы элементов, имеющие

наполовину или полностью заполненный d -подуровень (d^5 или d^{10}), в некоторых случаях обладают повышенной энергетической устойчивостью.

Принцип (запрет) Паули – в атоме не может быть электронов с одинаковым набором значений четырёх квантовых чисел.

Принцип сформулирован швейцарским физиком-теоретиком, лауреатом Нобелевской премии по физике Вольфгангом Паули в 1925 г.

Другими словами, электроны в атоме должны отличаться друг от друга значением хотя бы одного квантового числа. Согласно этому, одному из важнейших принципов теоретической физики, на каждой атомной орбитали может находиться не более двух электронов, причём значения спинов спаренных электронов должны быть разными: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Таким образом, на первом энергетическом уровне, состоящем только из одного s -подуровня и содержащем одну орбиталь, может находиться только два электрона.

Поскольку количество орбиталей на энергетическом подуровне атома определяется формулой $2l + 1$, то максимальное число электронов на нём будет равно $2(2l + 1)$. На энергетическом уровне количество атомных орбиталей равно квадрату значения главного квантового числа (табл. 4), поэтому максимально возможное число электронов на нём определяется по формуле:

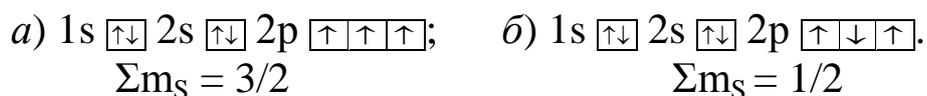
$$N = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2(1, 3, 5, 7 \dots) = 2, 6, 10, 14, \text{ или } 2n^2.$$

Принцип Паули позволяет объяснить периодичность электронных конфигураций атомов химических элементов по мере возрастания заряда их ядер и связанную с ней периодичность изменения химических, физических, геохимических и других свойств элементов.

Правило Хунда (Гунда, немецкого физика-теоретика) – в невозбуждённом атоме электроны одного энергетического подуровня занимают максимально возможное число орбиталей с максимальной суммой значений спинового квантового числа, что соответствует минимальной энергии атома.

При любом другом заполнении электронами орбиталей атом будет находиться в возбуждённом состоянии и характеризоваться более высокой энергией.

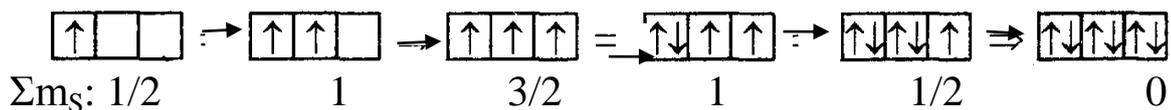
Например, в атоме азота можно предположить расположение электронов следующим образом:



В соответствии с правилом Хунда энергетически более выгодным является вариант *a*, так как суммарное значение спинового квантового числа электронов при этом равно $3/2$, а в варианте *б* – $1/2$.

Таким образом, согласно правилу Хунда, вначале происходит последовательное заполнение атомных орбиталей энергетического подуровня электронами с одинаковым значением спинового квантового числа, а затем – вторыми электронами с противоположным значением спина.

Например, порядок заполнения атомных орбиталей *p*-подуровня следующий:



Если учесть взаимное расположение атомных орбиталей энергетического подуровня в пространстве, то правило Хунда приобретает простой физический смысл: электроны как одноимённо заряженные частицы, отталкиваясь друг от друга, размещаются как можно дальше друг от друга, то есть на разных атомных орбиталях.

При последовательном заполнении энергетических подуровней электроны ведут себя примерно так же, как незнакомые пассажиры, входящие в пустой автобус: они, как правило, вначале рассаживаются на сиденья по одному, и лишь когда все места у окошек заняты, начинают занимать соседние места.

Таблица 4

Значения квантовых чисел, максимальное число атомных орбиталей и электронов на энергетических уровнях и подуровнях атомов

Энергетический уровень				Возможные значения m_l	Максимальное число атомных орбиталей		Максимальное число электронов	
Значение n	Обозначение	Подуровень			на подуровне – $(2l + 1)$	на уровне – n^2	на подуровне – $2(2l + 1)$	на уровне – $2n^2$
		Значение l	Обозначение					
1	K	0	<i>s</i>	0	1	1	2	2
2	L	0	<i>s</i>	0	1	4	2	8
		1	<i>p</i>	-1, 0, +1	3		6	
3	M	0	<i>s</i>	0	1	9	2	18
		1	<i>p</i>	-1, 0, +1	3		6	
		2	<i>d</i>	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
4	N	0	<i>s</i>	0	1	16	2	32
		1	<i>p</i>	-1, 0, +1	3		6	
		2	<i>d</i>	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		3	<i>f</i>	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

Обобщая принципы заполнения в атоме электронами энергетических уровней, подуровней и орбиталей, необходимо отметить, что в невозбуждённом атоме на внешнем n -энергетическом уровне не может находиться больше восьми электронов (на 1-ом уровне – двух), поэтому после достижения электронной конфигурации ns^2np^6 происходит заполнение электронами следующего уровня. В целом этот процесс подчиняется общему принципу – *стремлению системы к минимуму энергии*.

Химические свойства элементов определяются электронным строением их атомов.

Описать электронное строение атома химического элемента – это значит, указать распределение электронной плотности около его ядра, то есть определить область пространства, где могут находиться электроны атома данного элемента.

7. Распределение электронов в многоэлектронных атомах

Важнейшей характеристикой электрона в атоме является энергия притяжения его ядром, или, что то же самое, энергия связи электрона с ядром, или кратко «энергия электрона».

В атоме водорода энергия притяжения электрона ядром (протоном) в расчёте на 1 моль составляет -1312 кДж, или $-13,6$ эВ на 1 атом.

1 кДж = 1 кг · м²/с² = $6,24 \cdot 10^{21}$ эВ (1 эВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл · 1 В = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж); 1 эВ (электрон-вольт) – это энергия, которую приобретает электрон в электрическом поле с разностью потенциала 1 В.

Энергии притяжения электрона атомным ядром приписывается знак минус, так как она пропорциональна силе, определяемой произведением величин притягивающихся зарядов, знаки которых противоположны.

$$E \sim F, \quad F = k \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}.$$

Заряд ядра атома гелия в 2 раза больше заряда ядра атома водорода, значит, и энергия притяжения электрона ядром в атоме гелия больше. Но поскольку два электрона, имеющиеся в атоме гелия, отталкиваются друг от друга, то энергия их связи с ядром меньше (по модулю) удвоенной энергии связи электрона в атоме водорода и составляет -2372 кДж/моль, или $24,6$ эВ на 1 атом. За счёт увеличения этой энергии происходит подтягивание электронов к атомному ядру, поэтому область пространства, в котором движутся электроны атома He, то есть $1s$ -орбиталь, сжимается. Радиус сферы, в которой в основном состоянии атома He находятся электроны, равен 29 пм. Таким образом, радиус атома H (46 пм) больше радиуса атома He в $1,59$ раза².

Следующий по сложности строения – атом лития, имеющий три электрона. Два из них занимают $1s$ -орбиталь, как и электроны в атомах He (только эта орбиталь ещё сильнее, чем у атома гелия, сжа-

² Значения радиусов атомов H, He, Li и Be приведены из учебного пособия для вузов «Общая химия» (Глинка Н.Л. / Под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2000), значения энергий ионизации – из справочника «Элементы» (Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993).

та около ядра, рис. 25), а третьего электрона здесь согласно запрету Паули быть не может. Поэтому третий электрон находится на другой орбитали, которая также представляет собой сферу, только значительно бóльшего радиуса (155 пм).

Энергия связи третьего электрона с атомным ядром намного меньше (по модулю), чем первых двух электронов, находящихся к ядру ближе: значения этих энергий составляют -513 и -7298 кДж/моль соответственно. В этом случае говорят, что третий электрон находится на s -подуровне второго энергетического уровня, или на $2s$ -орбитали.

В атоме следующего за литием элемента – бериллия имеется четыре электрона: два из них в основном состоянии атома занимают $1s$ -орбиталь и два – $2s$ -орбиталь. По сравнению с атомом Li атом Be ($r = 113$ пм) меньше, так как обладает бóльшим зарядом ядра, которое сильнее, чем ядро атома лития, притягивает электроны, энергия которых равна -503 кДж/моль) (рис. 25).

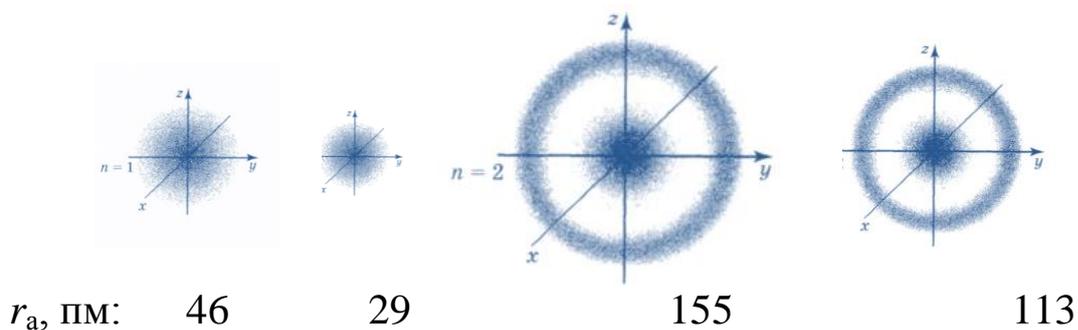


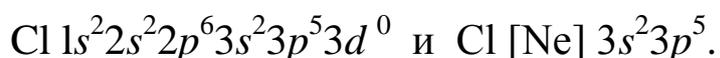
Рис. 25. Сечения $1s$ - и $2s$ -электронных облаков атомов водорода, гелия, лития и бериллия плоскостями, проходящими через их ядра

Таким образом, в атоме бериллия $1s$ - и $2s$ -орбитали оказываются целиком занятыми, поэтому у атома следующего элемента – бора, пятый электрон должен занять новую орбиталь.

На каждом энергетическом уровне атомов (кроме первого) имеется по три p -орбитали. Поэтому всего на втором энергетическом уровне атомов может находиться не более восьми электронов (два электрона на $2s$ -орбитали и по два электрона на каждой из трёх $2p$ -орбиталей).

p-Орбитали атомов следующих за бериллием элементов: бора В, углерода С, ..., вплоть до неона Ne, в основном состоянии последовательно заполняются электронами согласно правилу Хунда.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням называется **электронной конфигурацией** (*электронным строением*) **атома**. Она выражается **электронной формулой**, в которой цифрами обозначаются энергетические уровни атома, а подуровни – буквами, справа от которых надстрочным индексом указывается число электронов на данном подуровне. Например, распределение электронов в электронейтральном атоме хлора в основном состоянии можно выразить полной и сокращённой электронными формулами:



Полная электронная формула указывает, что на первом энергетическом уровне, то есть на *1s*-подуровне атома хлора находятся два электрона; на втором уровне на *s*-подуровне – два электрона и на *p*-подуровне – шесть электронов; на третьем уровне на *s*-подуровне – два электрона и на *p*-подуровне пять электронов, а на *d*-подуровне электронов нет. Сокращённая электронная формула указывает, что заполнение электронами первого и второго энергетических уровней в атоме хлора происходит аналогично заполнению их в атоме неона, что обозначается его символом в квадратных скобках.

Электронно-графическая формула атома показывает распределение электронов по орбиталям, которые сгруппированы с учётом их энергий в уровни и подуровни.

Если у атомов разных химических элементов одна и та же электронная конфигурация, то они называются *изоэлектронными*. Например, электронные конфигурации отрицательно заряженных атомов (анионов) серы S^{2-} , хлора Cl⁻, электронейтрального атома аргона Ar, положительно заряженных атомов (катионов) калия K⁺ и кальция Ca²⁺ в невозбуждённом состоянии описываются одной и той же электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Химические свойства атомов элементов определяются в основном электронным строением их внешних (или и предвнешних) энергетических уровней, называемых *валентными*. Соответственно, электроны, находящиеся на этих уровнях, также называются

валентными. Можно предсказать изменение валентности атомов элементов в результате перехода их в возбуждённое состояние, когда электроны распариваются и переходят на более высокий энергетический подуровень.

Валентность атома (от лат. *valentia* – сила) – это способность атома химического элемента образовывать химические связи; количественной мерой валентности (в рамках метода валентных связей) является число связей, образованных данным атомом с другими атомами или атомными группами. В случае ионных связей валентность равна числу отданных или принятых данным атомом электронов.

Валентные электроны – это электроны внешнего энергетического уровня (для *s*- и *p*-элементов), либо электроны внешнего и предвнешнего (или предпредвнешнего) уровней (для *d*- и *f*-элементов).

Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней, а также орбиталей в многоэлектронных атомах в основном состоянии представлена на рис. 26.

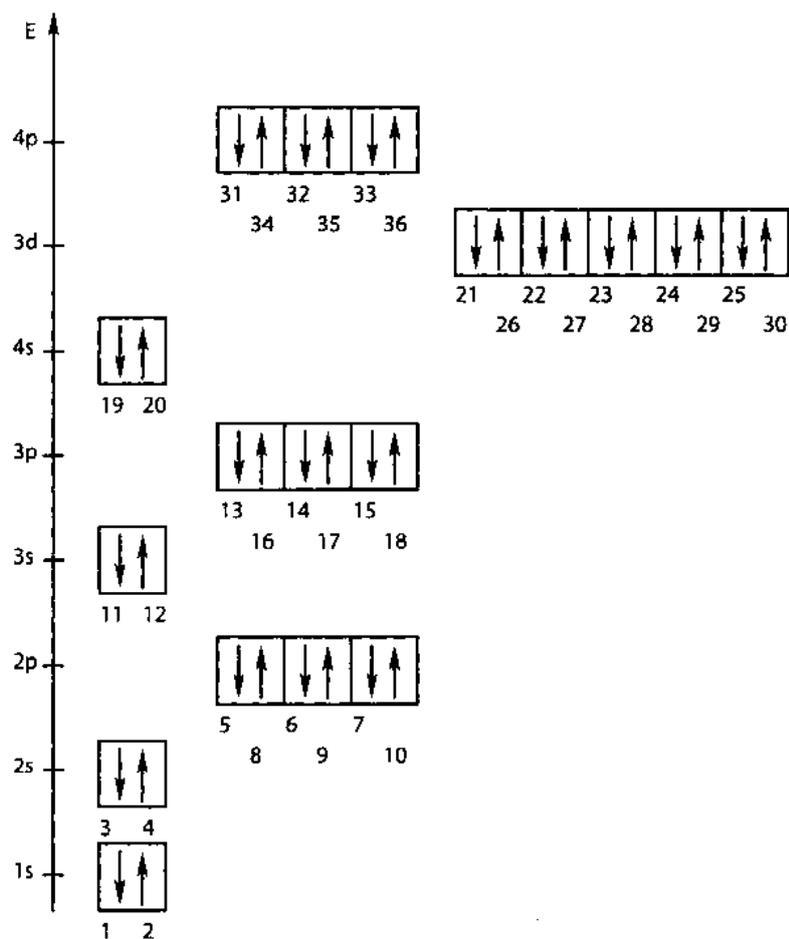


Рис. 26. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней, а также орбиталей в многоэлектронных атомах

Возбуждённый атом – это атом, получивший дополнительную энергию (рис. 27), в результате чего происходит, как правило, распаривание электронов и переход их на более высокий энергетический подуровень, либо спаривание электронов или изменение их типа на обратный.

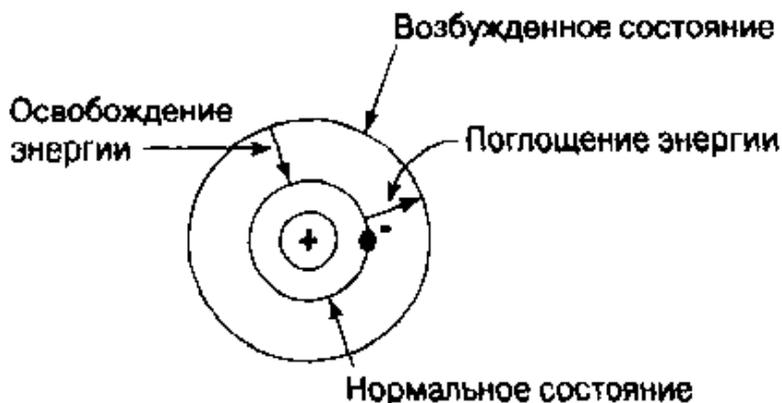
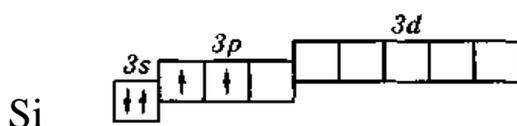


Рис. 27. Нормальное и возбуждённое состояния атома

Рассмотрим распределение электронов при переходе из основного, или нормального, в возбуждённое состояние.

Пример. Составьте электронную формулу и изобразите графически схему заполнения электронами валентных орбиталей электронейтрального атома кремния в основном и в возбуждённом состояниях.

Решение. Электронная формула атома кремния в основном состоянии – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Валентными орбиталями в атоме кремния являются орбитали внешнего энергетического уровня: $3s$, $3p$, $3d$. Схема заполнения электронами этих орбиталей:



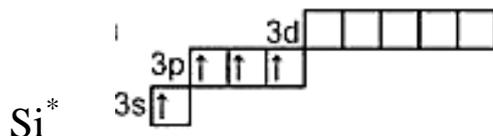
Суммарный спин электронов при их размещении на $3p$ -подуровне в соответствии с правилом Хунда имеет максимальное значение, равное 1.

Другие возможные варианты размещения электронов на $3p$ -подуровне:



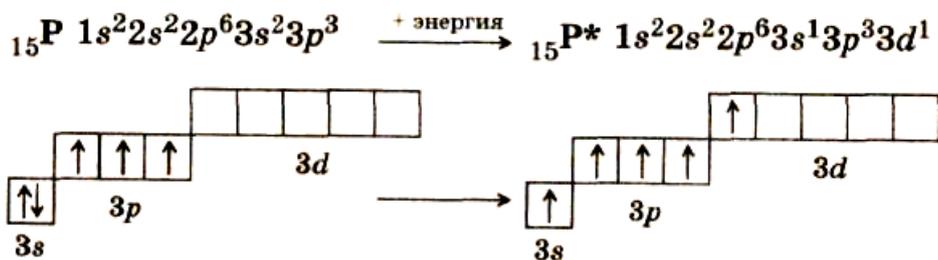
отвечают нулевому значению суммарного спина и, следовательно, соответствуют возбуждённому состоянию атома.

При получении кванта количества энергии ($h\nu$) один из $3s$ -электронов атома кремния может перейти на вакантную $3p$ -орбиталь. При этом энергия атома Si возрастёт так, что электронной конфигурации, которая соответствует одному из возможных возбуждённых его состояний, будет отвечать электронно-графическая формула $3s^1 3p^3$:



Рассмотрим валентные возможности атомов фосфора в основном и возбуждённом состояниях (атом в возбуждённом со-

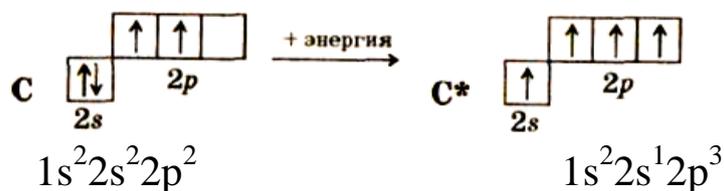
стоянии обозначают символом соответствующего химического элемента со звёздочкой):



В основном состоянии в атоме фосфора имеется три неспаренных электрона на p -подуровне. При переходе атома в возбуждённое состояние один из пары электронов s -подуровня может переходить на свободную орбиталь d -подуровня. Валентность атома фосфора при этом увеличивается с трёх до пяти.

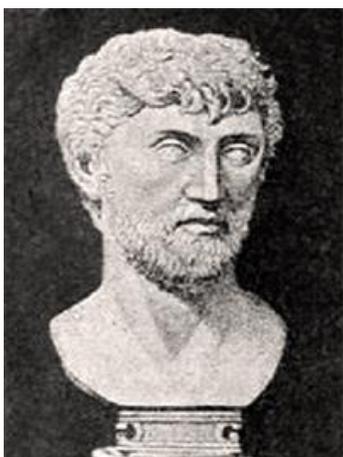
Распаривание электронов требует затраты энергии, которая, однако, компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химических связей с участием неспаренных электронов.

Так, например, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона, которые способны участвовать в образовании двух химических связей. Однако во многих неорганических и большинстве органических соединений химические связи образует четырёхвалентный атом углерода, находящийся в возбуждённом состоянии.



Затрата энергии на возбуждение атома углерода с избытком компенсируется энергией, выделяющейся при образовании двух дополнительных химических связей. Так, для перехода атомов углерода из основного состояния $2s^2 2p^2$ в возбуждённое – $2s^1 2p^3$ требуется около 400 кДж/моль энергии. При образовании же связи С–Н выделяется 360 кДж/моль. Следовательно, при образовании двух связей С–Н выделится энергия, превышающая энергию перехода атомов углерода в возбуждённое состояние на 320 кДж/моль.

II. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА



*Что часто имеет ещё большее значение, с какими
И в положении каком войдут в сочетание те же
Первоначала, и как они двигаться будут взаимно.
Те же начала собой образуют ведь небо и землю,
Солнце, потоки, моря, деревья, плоды и животных.
Но и смещения их и движения в разном различны.*

Лукреций «О природе вещей»

Тит Лукреций Кар (99 г. до н. э.-55 г. до н. э.) – римский поэт и философ. Его дидактическая поэма «О природе вещей» – единственное полностью сохранившееся систематическое изложение материалистической философии

древности; популяризует учение
древнегреческого философа Эпикура.

ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Химики не перестают удивляться простоте и изяществу периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, будущие специалисты – студенты – сложности и запутанности связей между строением атомов и свойствами химических элементов, школьники – огромному количеству информации, которое уместилось всего на одной странице. Действительно, в каждой клеточке таблицы (а их уже больше сотни) указаны и международный символ химического элемента, и его название, и порядковый номер, и относительная атомная масса... В полных вариантах содержатся и другие сведения: цветом выделяют принадлежность элемента к тому или иному семейству, указывают строение электронных оболочек, приводят свойства простых веществ и тип их кристаллической структуры.

Современный облик таблицы – плод долгого и напряжённого труда тысяч и тысяч химиков и физиков. Д. И. Менделеев вполне мог бы повторить слова английского учёного Джозефа Уильяма Меллора (1865-1938), который по окончании многолетней работы над своей 16-томной энциклопедией по неорганической и теоретической химии написал на титульном листе: *«Посвящается рядовым огромной армии химиков. Их имена забыты, их труд остался...»*.

За всю историю существования периодической системы было предложено большое количество (более 500) вариантов её графического изображения, преимущественно в виде таблиц, а также в виде различных геометрических фигур (пространственных и

плоскостных), аналитических кривых (спиралей и пр.) т. д. Наибольшее распространение получили четыре вида таблиц: короткая, полудлинная, длинная и лестничная (пирамидальная) (рис. 29-32).

«Вероятно, это самый компактный и полный значения сгусток знания, когда-либо изобретённый человеком», – так сказал знаменитый американский астроном Харлоу Шепли (1885-1972 гг.). Не преувеличил ли её значение человек, далёкий от химических реалий? Ни в коем случае. Разве что прилагательное «изобретённый» выбрано не очень удачно. Периодическую систему нельзя было изобрести. Её можно было только разработать, поскольку она является естественной классификацией химических элементов и уникальным «банком данных», содержащим богатейшую информацию о свойствах химических элементов, формах их соединений, закономерностях построения электронных конфигураций атомов. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева – это графический (табличный) «образ» периодического закона, не имеющего количественного выражения в виде какой-либо общей математической формулы или уравнения.

Систематическое изложение химических фактов для начинающих во многих отношениях выигрывает от применения периодического закона. К этому убеждению я пришёл на своих лекциях...

Д.И. Менделеев

1. Историческая справка

1.1. Систематизация химических элементов. Периодический закон

Одной из важнейших проблем теоретической химии XIX в. после разрешения проблемы атомных весов оставалась систематизация химических элементов. Со времен античности и средних веков были известны 14 элементов (хотя собственно элементами их стали считать лишь в конце XVIII в.). В XVIII в. к ним добавляется 19 новых элементов; к 1860 г. число элементов возрастает до шестидесяти. Проблема упорядочения элементов и отыскания закономерности в изменении их свойств становится весьма актуальной.

Первую попытку систематизации элементов предпринимает немецкий химик Иоганн Вольфганг Дёберейнер, сформулировавший в 1829 г. *закон триад*. Дёберейнер обратил внимание на то, что в рядах сходных по свойствам элементов наблюдается закономерное изменение атомной массы. В выделенных Дёберейнером триадах элементов атомный вес среднего элемента триады примерно равен полусумме атомных весов двух крайних элементов:

Cl	S	P	Ca	Li
Br	Se	As	Sr	Na
I	Te	Sb	Ba	K

Хотя разбить все известные элементы на триады Дёберейнеру, естественно, не удалось, тем не менее, закон триад явно указывал на наличие взаимосвязи между атомной массой и свойствами элементов и их соединений. Все дальнейшие попытки систематизации основывались на размещении элементов в порядке возрастания их атомных весов.

В 1843 г. Леопольд Гмелин привел таблицу химически сходных элементов, расставленных по группам в порядке возрастания «соединительных масс». Вне групп элементов, вверху таблицы, Гмелин поместил три «базисных» элемента – кислород, азот и водород. Под ними были расставлены триады, а также тетрады и пентады (группы из четырех и пяти элементов), причём под кислородом расположены группы металлоидов (по терминологии Берцелиуса), то есть электроотрицательных элементов. В таблице Гмелина электроположительные и электроотрицательные свойства групп элементов плавно изменялись сверху вниз. Несколько вариантов таблиц предложил в 1857-1868 гг. английский химик Уильям Одлинг.



Иоган Вольфганг
Дёберейнер (1780-
1849)



Леопольд Гмелин
(1788-1853)



Уильям Одлинг
(1829-1921)

Александр Эмиль Бегуйе де Шанкуртуа в 1862 г. предложил винтовой график элементов, расположенных в порядке возрастания атомных весов – так называемая «земная спираль» (*vis tellurique*). Шанкуртуа нанёс на боковую поверхность цилиндра, размеченную на 16 частей, линию под углом 45° , на которой поместил точки, соответствующие элементам. Таким образом, элементы, атомные веса которых отличались на 16 или на число, кратное 16, располагались на одной вертикальной линии. При этом точки, отвечающие сходным по свойствам элементам, часто оказываются на одной прямой. Винтовой график Шанкуртуа фиксирует закономерные отношения между атомными массами элементов, однако данная система не могла быть признана удовлетворительной.

Джон Александр Рейна Ньюлендс в 1864 публикует таблицу элементов, отражающую предложенный им закон октав. Ньюлендс показывает, что в ряду элементов, размещённых в порядке возрастания атомных весов, свойства восьмого элемента сходны со свойствами первого. Такая зависимость действительно имеет место для лёгких элементов, однако Ньюлендс пытается придать ей всеобщий характер (табл. 5).

Таблица 5

Таблица Ньюлендса, 1864 г.

	№		№		№		№		№		№		№		№
H	1	F	8	Cl	15	Co Ni	22	Br	29	Pd	36	I	43	Pt Ir	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba V	45	Pb	52
B	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce La	32	U	39	Ta	46	Ti	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh Ru	35	Te	42	Au	49	Th	56

В таблице Ньюлендса сходные элементы располагаются в горизонтальных рядах, однако в том же ряду оказываются и элементы совершенно непохожие. Кроме того, в некоторых ячейках Ньюлендс разместил по два элемента; наконец, таблица Ньюлендса не содержит свободных мест. Вследствие присущих системе Ньюлендса недостатков современники отнесли к закону октав чрезвычайно скептически.

В том же году Уильям Одлинг, пересмотрев предложенную им в 1857 г. систематику элементов, основанную на эквивалентных весах, предлагает таблицу, не сопровождаемую какими-либо пояснениями (табл. 6).

Таблица Одлинга, 1864 г.

Триплетные группы				
H 1			Mo 96	W 184
				Au 196,5
			Pd 106,5	Pt 197
Li 7	Na 23	–	Ag 108	
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27,5	–	–	Tl 203
C 12	Si 28	–	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79,5	Te 129	
F 19	Cl 35	Br 80	I 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87,5	Ba 137	
	Ti 40	Zr 89,5	–	Th 231
	Cr 52,5		V 138	
	Mn 55 и др. (Fe, Ni, Co, Cu)			

Следующий этап связан с исследованиями, которые проводил в 60-е гг. XIX в. немецкий химик Юлиус Лотар Мейер (1830-1895) (табл. 7).

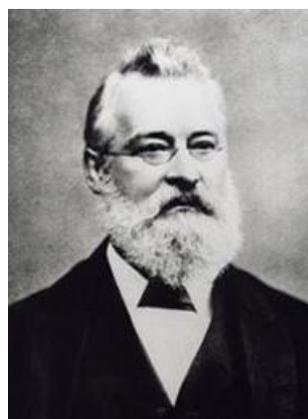
Таблица Мейера, 1864 г. (фрагмент)

4 Val	3 Val	2 Val	1 Val	1 Val	2 Val
C = 12	N = 14,4	O = 16	F = 19	Na = 23	Mg = 24
Si = 28,5	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	K = 39	Ca = 40
...	As = 75	Se = 78,8	Br = 80	Rb = 85,4	Sr = 87
Sn = 117,6	Sb = 120,6	Te = 128,3	I = 126,8	Cs = 133	Ba = 137,4
Pb = 207	Bi = 208	(Tl = 204)	...

В 1864 г. Мейер публикует первую таблицу, в которую включены 42 элемента (из 63), размещённые в шесть столбцов согласно их валентностям. Мейер намеренно ограничивает число элементов в таблице, чтобы подчеркнуть закономерное (аналогичное триадам Дёберейнера) изменение атомной массы в рядах подобных элементов.



Александр Эмиль де
Шанкуртуа (1820-
1886)



Джон Александр
Рейна Ньюлендс
(1837-1898)



Юлиус Лотар
Мейер (1830-1895)

В 1870 г. выходит работа Мейера, содержащая новую таблицу и график зависимости *атомного объёма* элемента от атомного веса, имеющий характерный пилообразный вид (рис. 28).

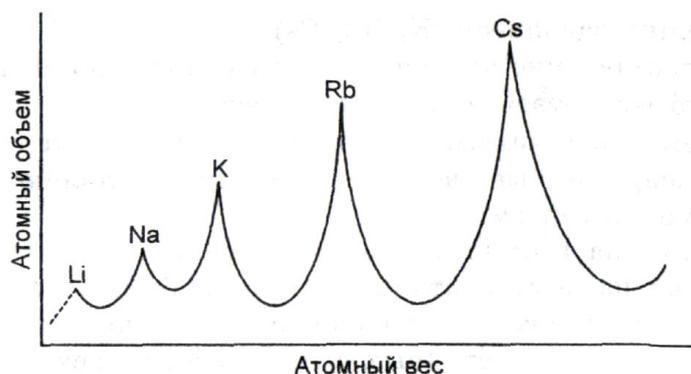


Рис. 28. Кривая атомных объёмов Мейера

Предложенная Мейером таблица «Природа элементов как функция их атомного веса» состояла из девяти вертикальных столбцов, сходные элементы располагались в горизонтальных рядах; некоторые ячейки таблицы Мейер оставил незаполненными (табл. 8).

Таблица 8

Таблица Мейера, 1870 г.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B	Al				In (?)		Tl
	C	Si				Sn		Pb
			Ti		Zr			
	N	P		As		Sb		Bi
			V		Nb		Ta	
	O	S		Se		Te		
			Cr		Mo		W	
	F	Cl		Br		I		
			Mn					
			Fe		Ru		Os	
			Co		Rh		Ir	
			Ni		Pd		Pt	
Li	Na	K		Rb		Cs		
			Cu		Ag		Au	
Be	Mg	Ca		Sr		Ba		
			Zn		Cd		Hg	

В марте 1869 г. русский химик Дмитрий Иванович Менделеев (1834-1907) представил Русскому химическому обществу *периоди-*

ческий закон химических элементов, изложенный в нескольких основных положениях:

1. Элементы, расположенные по возрастанию их атомного веса, представляют явственную периодичность свойств.

2. Сходные по свойствам элементы имеют или близкие атомные веса (Os, Ir, Pt), или последовательно и однообразно увеличивающиеся (K, Rb, Cs).

3. Сопоставление элементов или их групп по величине атомного веса отвечает их валентности.

4. Элементы с малыми атомными весами имеют наиболее резко выраженные свойства, поэтому они являются типическими элементами.

5. Величина атомного веса элемента может быть иногда исправлена, если знать аналоги данного элемента.

6. Следует ожидать открытия ещё многих неизвестных элементов, например, сходных с Al или Si, с паем (атомной массой) 65-75.

В 1869 г. выходит первое издание учебника «Основы химии» с приведённой первой периодической таблицей Менделеева (рис. 29).

ОПЫТ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ					
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ					
		Tl = 50	Zr = 90	? = 180.	
		Y = 51	Nb = 94	Ta = 182	
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4	
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
		Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199.	
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?	
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 58	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

Рис. 29. «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Таблица опубликована Д.И. Менделеевым отдельным изданием 17 февраля (1 марта) 1869 г.

В конце 1870 г. Менделеев докладывает РХО статью «Естественная система элементов и применение её к указанию свойств неоткрытых элементов», в котором предсказывает свойства неоткрытых ещё элементов – аналогов бора, алюминия и кремния (соответственно *экабор, экаалюминий и экасилиций*).

В 1871 г. Менделеев в итоговой статье «Периодическая законность химических элементов» даёт формулировку Периодического закона: «*Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от атомного веса*». Тогда же Менделеев придает своей периодической таблице классический вид (так называемая *короткая таблица*) (табл. 9).

В связи с периодической таблицей химических элементов часто поднимается вопрос о приоритете. Здесь следует чётко отделять *периодическую таблицу* и *периодический закон* химических элементов. В таблицах Одлинга 1864 г., Менделеева 1869 г. и Мейера 1870 г. нельзя не отметить несомненного сходства; во всех таблицах оставлены места для неоткрытых элементов и все они не лишены недостатков.

Работа Мейера была сдана в печать в 1869 г.; после выхода работ Менделеева Мейер добавил в свою статью ссылку на Менделеева, где, в частности, особо указал, что предлагаемый им график прекрасно иллюстрирует предложенный Менделеевым термин «*периодичность*». Таким образом, поскольку Менделеев и Мейер независимо друг от друга предложили весьма близкие варианты таблицы, используемое в некоторых странах название «*таблица Менделеева-Мейера*» можно считать не лишённым оснований.

Вместе с тем приоритет Менделеева в открытии *периодического закона* химических элементов является совершенно неоспоримым (сам Мейер на него никогда и не претендовал). Мейер, Шанкуртуа, Ньюлендс и Одлинг систематизировали элементы, указывая на наличие несомненной закономерности в численных величинах атомных весов. Однако никто до Менделеева не решился счесть эти закономерности общим законом природы. Заслуга Менделеева состоит в том, что он не просто расположил элементы в определённом порядке, но взял на себя смелость на основании предположения, что именно атомная масса *предопределяет* свойства элемента, изменить принятые атомные веса некоторых элементов и подробно описать свойства

Таблица 9

Ряд	Группа I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	- 44 = Eb ?	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59,
5	Cu = 63	Zn = 65	- 68 = El ?	- 72 = Es	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	Yt = 88 ?	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	- 100	Ru = 104, Rh = 104,
7	Ag = 108	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	Di = 138 ?	Ce = 140	- 142	- 146	- 148	- 150 – 151 – 152
9	- 153	- 158	- 160	- 162	- 164	- 166	- 168	
10	- 175	- 175	Er = 178 ?	La = 180 ?	Ta = 182	W = 182	- 190	Os = 193, Ir = 195,
11	Au = 197	Au = 197	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	- 210	- 212	
12	- 220	- 220	- 227	Th = 231	- 227	U = 240		

неоткрытых ещё элементов. Сам Менделеев по этому поводу высказался следующим образом: *«Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и не ожидаемых, и оправдание тех следствий в опытной проверке. Потому-то, увидев периодический закон, я со своей стороны вывел из него такие логические следствия, которые могли показать – верен ли*

он или нет. Без такого способа испытания не может утвердиться ни один закон природы».

Формулировка Менделеевым периодического закона и построение периодической таблицы означали лишь начало развития учения о периодичности свойств элементов. Предсказания Менделеева вначале были встречены с известным скепсисом; лишь после того, как были открыты предсказанные элементы и обнаружено совпадение их реальных свойств с предсказанными, периодический закон был признан в качестве одного из фундаментальных законов химии. В развитии периодического закона принято выделять два этапа – химический и физический.

1.2. Химический этап развития периодического закона

Химический этап развития периодического закона начался с открытия предсказанных элементов.

В 1875 г. французский химик Поль Эмиль Франсуа Лекок де Буабодран открывает новый элемент, который был назван *галлием*. Менделеев сразу же указывает, что галлий представляет собой *экаалюминий*. Дальнейшие исследования полностью подтверждают это, причем оказалось, что Менделеев предсказал плотность галлия точнее, чем Лекок де Буабодран экспериментально определил её.

В 1879 г. шведский химик Ларс Фредерик Нильсон опубликовал сообщение об открытии *скандия*. Свойства скандия в точности соответствовали свойствам менделеевского *экабора*.

В 1886 г. немецкий химик Клеменс Александр Винклер открывает *германий*. Исследование свойств германия показало, что он идентичен с *экасилицием* Менделеева.

Полное подтверждение предсказаний Менделеева означало торжество периодического закона. С середины 1880-х гг. учение о периодичности было окончательно признано в качестве одной из основ теоретической химии.

Тем не менее, в периодическом законе оставались некоторые проблемы. Предстояло определиться с местом в периодической таблице для двух групп элементов – инертных газов, имеющих нулевую валентность, и тринадцати редкоземельных элементов. Нельзя не упомянуть о том, что открытие большого числа элементов во второй половине XIX в. было в значительной мере обусловлено появлением

спектрального анализа, метода, который предложили в конце 1850-х гг. немецкие ученые Густав Роберт Кирхгоф и Роберт Вильгельм Бунзен. В 1900-1902 гг. Д. И. Менделеев, Уильям Рамзай, первооткрыватель инертных газов, и Богуслав Браунер, известный своими работами по уточнению атомных масс химических элементов, проводят модернизацию периодической таблицы.



Поль Лекок де
Буабодран (1838-1912)



Ларс Фредерик
Нильсон (1840-
1899)

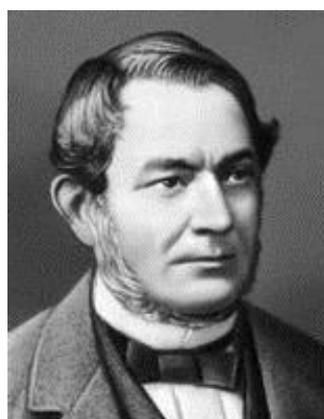


Клеменс Александр
Винклер (1838-
1904)

Менделеев и Рамзай приходят к выводу о необходимости образования в таблице *нулевой группы* элементов, в которую вошли инертные газы. Нулевая группа прекрасно вписалась в периодическую таблицу; инертный газ явился элементом, переходным между галогенами и щелочными элементами.

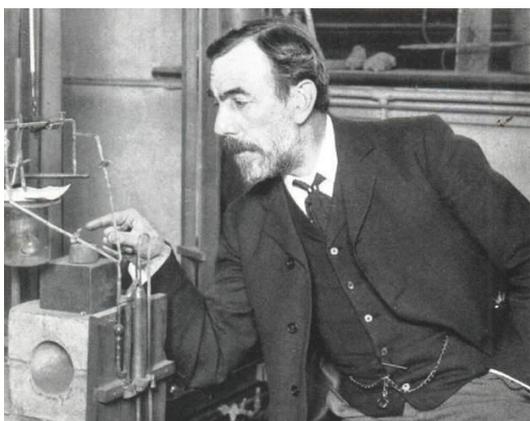


Густав Роберт Кирхгоф
(1824-1887)



Роберт Вильгельм Бунзен
(1811-1899)

Браунер предложил решение проблемы размещения в таблице редкоземельных элементов. По его мнению, РЗЭ составляют особую группу периодической системы: *«Подобно тому, как в Солнечной системе целая группа астероидов занимает полосу на месте пути, по которому должна бы двигаться одна планета, так точно целая группа элементов редких земель могла бы занять в системе одно место, на котором в другом случае стоит один элемент... Таким образом, все эти элементы, очень подобные один другому, стали бы на том месте в IV группе восьмого ряда, которое до сих пор занимал церий... Элементы редких земель создали бы особую интерпериодическую группу, аналогичную до некоторой степени восьмой группе, поместившись в середине остальных групп периодической системы...»* Шестой период таблицы, таким образом, должен быть длиннее, чем четвертый и пятый, которые в свою очередь длиннее, чем второй и третий периоды. В коротком варианте периодической таблицы Браунер предложил поместить все РЗЭ в одну клетку четвертой группы.



Уильям Рамзай
(1852-1916)



Богуслав Браунер
(1855-1935)

Модернизация периодической системы в начале XX в. завершила химический этап её развития. Химия в принципе не могла объяснить *причину* периодичности свойств элементов и их соединений. Дальнейшее развитие периодического закона в XX в. связано с блестящими успехами физики, приведшими к революционным изменениям в естествознании.

Физический этап развития периодического закона можно в свою очередь разделить на несколько стадий.

1. Установление делимости атома на основании открытия электрона и радиоактивности (1896-1897).
2. Разработка моделей строения атома (1911-1913).
3. Открытие и разработка системы изотопов (1913).
4. Открытие закона Мозли (1913), показывающего зависимость между длинами волн рентгеновского излучения и порядковым номером элемента, позволяющего экспериментально определять заряд ядра и номер элемента в периодической системе.
5. Разработка формальной теории периодической системы на основании представлений о строении электронных оболочек атомов (1921-1923).
6. Создание квантовой теории периодической системы (1926-1932).

1.3. Периодический закон в свете учения о строении атома

В 1869 г. тридцатипятилетний профессор Санкт-Петербургского университета Д.И. Менделеев открыл закон периодического изменения свойств химических элементов – основополагающий закон природы вообще и фундамент всей химии элементов в частности – и создал периодическую систему химических элементов (рис. 29).

Окончательная формулировка периодического закона была дана Менделеевым в июле 1871 г. Она гласила: ***«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величины атомных весов элементов».***

Открытие периодического закона было сделано в то время, когда атом считался неделимой частицей, и было известно только 63 химических элемента. Спустя 40 лет, когда началась разгадка тайны строения атомов, путеводной нитью в этих работах служила периодическая система Д.И. Менделеева, так как оказалось, что химические элементы в ней размещены в соответствии с электронным строением их атомов, а *заряд ядра атома (выраженный в единицах заряда протона) численно равен порядковому номеру соответствующего элемента в Периодической системе (закон Мозли, 1913 г.)*. И это при том, что во времена Д.И. Менделеева химические элементы не нумеровались.



Генри Гвин Джефрис Мозли (1887-1915) – английский физик, основатель рентгеноспектроскопии. Окончил Оксфордский университет, работал в Манчестерском, а затем Оксфордском университетах. В лаборатории Э. Резерфорда. Установил связь между частотой характеристических линий рентгеновских лучей и порядковым номером элемента. Погиб вовремя 1-й мировой войны 1914-1918 гг. в возрасте 27 лет.

Таким образом, был установлен *физический смысл порядкового номера химического элемента* в Периодической системе, который *выражает заряд ядра и количество электронов в электронейтральном атоме.*

$$\boxed{\text{Порядковый номер}} = \boxed{\text{Численный заряд атомного ядра}} = \boxed{\text{Число протонов}} = \boxed{\text{Число электронов}}$$

С современных позиций периодические изменения свойств атомов элементов обусловлены периодическим повторением с определённой закономерностью их сходных электронных конфигураций. И поэтому современная формулировка периодического закона Д.И. Менделеева такова: *«Свойства химических элементов, образуемых ими простых и сложных веществ, находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов и определяются периодически повторяющимися электронными конфигурациями атомов».*

Периодическая система химических элементов, представленная Д.И. Менделеевым в виде таблицы, – это *наглядное отражение периодического закона*. При изучении химии используются три формы периодической системы, которые получили наибольшее распространение: короткая (8 клеточная, рис. 31), полудлинная (18

VIIA		VIII		VIIIA											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10						
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne						
1,008	4,003	6,940	9,02	10,82	12,010	14,008	16,000	19,00	20,183						
IIA		IIIA		IV A		VA		VIA							
11	12	13	14	15	16	17	18	19	18						
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ar						
22,997	24,32	26,97	28,06	30,98	32,06	35,457	39,944	39,096	39,944						
IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		IIB	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
39,096	40,08	45,10	47,90	50,95	52,01	54,93	55,85	58,94	58,69	63,57	65,38	69,72	72,60	74,91	78,96
IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		IIB	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
85,48	87,63	88,92	91,22	92,91	95,95	101,7	101,7	102,91	106,7	107,880	112,41	114,76	118,70	121,76	127,61
IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		IIB	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
132,91	137,36	138,92	178,5	180,88	183,92	186,31	190,2	193,1	195,23	197,2	200,51	204,39	207,21	209,00	209
IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB		IIB	
87	88	89	101	105	106										
Fr	Ra	Ac	Ku												
223	226	227	260												
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
140,13	140,92	144,27	145	150,43	152,0	156,9	159,2	162,46	163,5	167,2	169,4	173,04	174,99		
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
232,05	231	238,03	237	244	243	247	247	251	254	253	256	254	257		

Рис. 32. Полулинная форма периодической системы Д.И. Менделеева (18 клеточная)

Иногда меня спрашивают, как можно быть уверенным, что где-то во Вселенной не существует большего числа элементов, чем в периодической системе. Пытаясь ответить на этот вопрос, я говорю, что он подобен вопросу – откуда известно, что где-нибудь во Вселенной не существует ещё одного целого числа между 4 и 5? К сожалению, кое-кому кажется, что это тоже разумный вопрос.

Джордж Уальд (1964 г.)

1.4. Структура периодической системы

Периодическая система химических элементов в *короткой* форме состоит из семи *периодов* – горизонтальных последовательностей химических элементов, расположенных по возрастанию заряда атомных ядер.

Атомы элементов одного периода имеют одинаковое число энергетических уровней (электронных слоёв), равное номеру периода и максимальному значению главного квантового числа n . Исключение составляет элемент ${}_{46}\text{Pd}$ (палладий), атомы которого имеют четыре энергетических уровня, хотя расположен он в пятом периоде.



Каждый период (кроме первого) начинается элементом – щелочным металлом, в атомах которого на внешнем энергетическом уровне находится 1 электрон на ns -подуровне. Заканчиваются периоды элементами – благородными газами, атомы которых на внешнем уровне имеют энергетически выгодную, и поэтому устойчивую, электронную конфигурацию $ns^2 np^6$.

Первый период начинается с элемента водорода, который в силу специфики свойств его атомов, помещают в первую и в седьмую группу. Этот период заканчивается элементом гелием, электронная конфигурация которого $1s^2$.

Закономерностью заполнения электронами энергетических уровней атомов объясняется различное число химических элементов в периодах, равное максимальному числу электронов на заполняемых энергетических подуровнях.

У атомов элементов первого периода заполняется единственный s -подуровень первого энергетического уровня, который имеет только одну орбиталь, и, следовательно, на нём может находиться всего 2 электрона. Поэтому первый период состоит только из двух s -элементов (H и He).

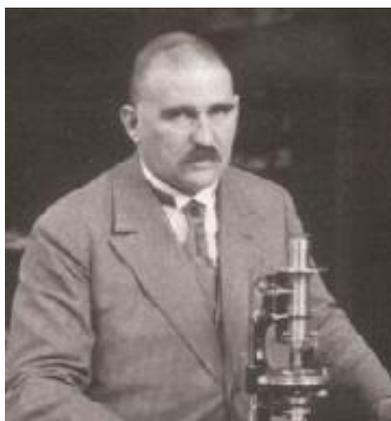
У атомов элементов *второго* и *третьего* периодов электроны могут занимать четыре орбитали: одну – s -подуровня и три – p -подуровня внешнего (соответственно второго и третьего) энергетического уровня. Поэтому второй и третий периоды состоят из двух s - и шести p -элементов.

В *четвёртом* и *пятом* периодах содержится по 18 химических элементов, так как заполняются, кроме четырёх орбиталей s - и p -подуровней внешнего (соответственно четвёртого и пятого) энергетического уровня, ещё пять орбиталей d -подуровня предвнешнего уровня, то есть $(n - 1)$ d -подуровня. Поэтому эти периоды между s - и p -элементами содержат вставные декады переходных элементов (d -элементы).

Следующие – *шестой* и *седьмой* – периоды ещё длиннее, так как в атомах их элементов, кроме девяти орбиталей ns -, np - и $(n - 1)$ d -подуровней, происходит заполнение электронами семи f -орбиталей предпредвнешнего уровня, то есть $(n - 2)$ f -подуровня.

Шестой период имеет две вставки химических элементов: вслед за $6s$ -элементами расположена декада $5d$ -элементов, в которой после первого элемента – лантана, находятся 14 $4f$ -элементов (лантаниды). В итоге шестой период состоит из 32 химических элементов.

В литературе встречаются два названия этой группы химических элементов: лантаниды и лантаноиды, которые имеют различный смысл. Термин «лантаниды» ввёл в 1925 г. В. Гольдшмидт для обозначения 14-ти $4f$ -элементов, следующих за лантаном.



Виктор Мориц Гольдшмидт (1888-1947) –
химик и геофизик

В греческом языке слово с суффиксом «ид» означает «последовательность», «идуший за». Слово с суффиксом «оид» означает «подобный чему-то или кому-то». Поэтому название «лантаноиды» означает «подобны лантану», что не соответствует действительности, поскольку элементы в конце этого ряда заметно отличаются по свойствам от лантана.

Аналогично построен и седьмой период, в котором за первым *bd*-элементом вставной декады – актинием, следуют 14 *5f*-элементов (актиниды).

Вслед за актинием начинается группа *5f*-элементов, аналогичная лантанидам, и для которых физик и радиохимик Глен Теодор Сиборг – глава американской школы синтеза трансураниевых элементов ввёл в 1944 г. термин «актиниды».

Свойства химических элементов закономерно изменяются в периодах при переходе от щелочных металлов к благородным газам. При переходе от одного периода к последующему число внешних электронов меняется скачкообразно.

По вертикали периодическая система подразделяется на восемь групп (I–VIII), объединяющих химические элементы, атомы которых имеют одинаковое число валентных электронов, равное номеру группы. И поэтому эти химические элементы характеризуются повторяемостью химических, физических и некоторых других свойств их атомов и простых и сложных веществ при изменении порядкового номера.

Каждая группа делится на две подгруппы.

В *главных подгруппах (А-группы)* находятся химические элементы малых и больших периодов, в атомах которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня. Причём так, что число электронов на этом уровне равно номеру группы.

В *побочных подгруппах (Б-группы)* расположены химические элементы только больших периодов, в атомах которых электронами заполняется предвнешний энергетический уровень, а на внешнем уровне содержатся 1 или 2 электрона (у Pd – 0). Группа VIII особая, она содержит триады химических элементов, составляющих семейства железа (Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Атомы элементов одной группы, но разных периодов отличаются друг от друга числом энергетических уровней (электронных слоёв). Сходство же их заключается в том, что **в образовании химических связей максимально может участвовать число электронов, равное номеру группы**. В этом – *физический смысл* номера группы периодической системы Д.И. Менделеева.

$$\boxed{\begin{array}{c} \text{Число валентных} \\ \text{электронов} \end{array}} = \boxed{\text{Номер группы}}$$

Сходство химических элементов в подгруппах – наиболее заметная и важная закономерность в периодической системе. В атомах элементов побочных подгрупп (Б-групп) валентными являются электроны не только внешних, но и предвнешних электронных слоёв. И в этом заключаются основные различия в свойствах атомов элементов групп А и Б.

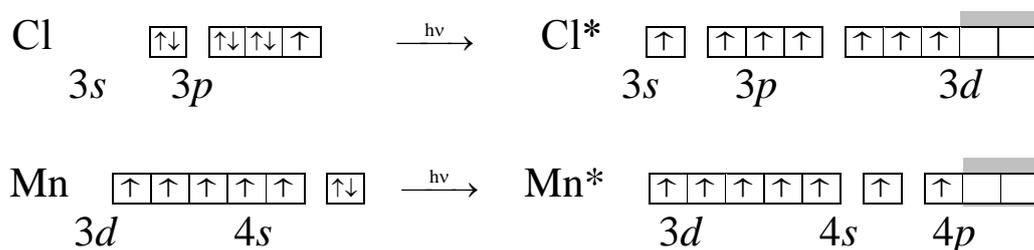
Пример. На каком основании элементы хлор и марганец помещены в одной группе, но в разных подгруппах Периодической системы Д.И. Менделеева?

Решение. Электронные формулы атомов в основном и возбуждённом состояниях:



Валентные электроны атома хлора – $3s^2 3p^5$, марганца – $3d^5 4s^2$. Таким образом, эти химические элементы не являются электронными аналогами и не должны размещаться в одной подгруппе. Однако на

валентных орбиталях атомов этих элементов в возбуждённом состоянии максимально может находиться одинаковое число электронов – 7.



На этом основании элементы хлор и марганец помещены в седьмую группу Периодической системы, но в разные подгруппы.

В зависимости от того, какой энергетический подуровень (*s*, *p*, *d* или *f*) в атоме заполняется электронами последним, различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы.

s-Элементы – элементы главных подгрупп I и II групп (IA- и IIA-групп), а также элементы 1-го периода H и He. Валентными электронами в атомах этих элементов являются электроны *ns*-орбиталей.

p-Элементы – элементы шести главных подгрупп III–VIII-групп (групп IIIA–VIIIA). Валентными электронами в атомах этих элементов являются электроны *ns*- и *np*-орбиталей.

d-Элементы – элементы побочных подгрупп – расположены в десяти столбцах восьми групп: IIIB–VIIIB, а также IB и IIB. В атомах этих элементов происходит заполнение электронами пяти орбиталей ($n - 1$) *d*-подуровня, то есть *d*-орбиталей предвнешнего энергетического уровня. Валентными электронами атомов этих элементов являются *s*-электроны внешнего энергетического уровня, и, в большинстве случаев, *d*-электроны предвнешнего уровня. Поэтому атомы *d*-элементов в химических соединениях обычно проявляют переменную валентность.

Например, марганец проявляет валентности II, IV, VI, VII.

f-Элементы – это лантаниды и актиниды, в атомах которых идёт заполнение семи орбиталей ($n - 2$) *f*-подуровня, то есть *f*-орбиталей предпредвнешнего энергетического уровня. Валентными электронами в них являются *ns*-, а также ($n - 1$) *d*- и ($n - 2$) *f*-электроны.

После рассмотрения электронного строения атома становятся очевидными принципы построения периодической системы Д.И. Менделеева.

1. Элементы в периодической системе образуют последовательность, соответствующую возрастанию заряда атомных ядер.

2. Каждый период начинается химическим элементом, в атомах которого происходит заполнение электронами нового энергетического уровня.

3. Число электронов на внешнем энергетическом уровне равно номеру группы (это относится к А-группам). Так, атомы Li, Na, K и других элементов, расположенных в IA-группе, имеют по одному электрону на внешнем уровне. Атомы элементов IIA-группы: Be, Mg, Ca и других имеют по два внешних электрона; а атомы F, Cl, Br и других элементов VIIA-группы содержат семь электронов на внешнем уровне.

Таким образом, *внешний энергетический уровень (электронный слой) атомов элементов одной подгруппы имеет равное число электронов. Он периодически повторяется с ростом заряда ядра атомов. А поскольку химические реакции осуществляются за счёт внешних электронов атомов, то периодически повторяются и химические свойства элементов. В этом заключается суть Периодического закона.*

Итак, периодическая система Д.И. Менделеева является естественной классификацией химических элементов по электронной структуре их атомов, о которой судят по положению элемента в соответствующих периоде и подгруппе периодической системы.

Для определения электронной конфигурации атома используют:

- порядковый номер элемента, определяющий число протонов в его ядре, а также число электронов в электронейтральном атоме;
- номер периода, указывающий на число энергетических уровней и номер внешнего уровня в атоме данного элемента;
- номер и тип группы (А или Б), которые указывают, к какому типу (*s*, *p*, *d* или *f*) относится данный химический элемент и сколько электронов в его электронейтральных атомах содержится на заполняемом

энергетическом подуровне, а также на внешнем и предвнешнем энергетических уровнях.

Число электронов на внешнем уровне атома равно: номеру группы – для s - и p -элементов или двум – для d - и f -элементов с электронной конфигурацией ns^2 (исключение составляют атомы d -элементов: Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au, имеющие один ns -электрон, а Pd – ноль).

Число электронов в атоме на заполняемом энергетическом подуровне для s -элементов равно номеру группы, для p -элементов – номеру группы минус 2, а для d - и f -элементов, соответственно на $(n - 1)$ d - или $(n - 2)$ f -подуровне, – обычно разности между номерами данного химического элемента и s -элемента ПА-группы того же периода.

Таким образом, на основе периодической системы Д.И. Менделеева можно определить электронную конфигурацию атомов любого элемента.

Определим, например, электронную конфигурацию электронейтрального атома элемента железа, находящегося в основном (невозбуждённом) состоянии.

1. Порядковый номер элемента железа 26, заряд атомного ядра +26, число электронов в атоме – 26.

2. Период – 4-й, значит, в атоме железа электроны занимают четыре энергетических уровня с подуровнями $1s2s2p3s3p3d4s$.

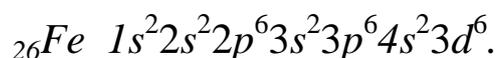
3. Железо находится в VIIIБ-группе, то есть принадлежит к d -элементам, и в его атоме заполняется $3d$ -подуровень.

4. На s -подуровне внешнего энергетического уровня имеется 2 электрона: $4s^2$.

5. На заполняемом $3d$ -подуровне имеется $26 - 20 = 6$ электронов: $3d^6$ (20 – порядковый номер кальция, элемента ПА-группы 4-го периода).

6. Остальные энергетические подуровни атома железа заполняются максимально возможным для них числом электронов.

Полная электронная формула атома железа:



7. Общее число электронов в атоме равно: $2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 6 = 26$, что соответствует порядковому номеру элемента железа.

Последовательность составления электронных формул атомов на основе местоположения элемента в периодической системе Д. И. Менделеева позволяет прежде всего определить электронное строение их внешних энергетических уровней атомов и тем самым выявить особенности, определяющие их химические свойства, то есть способность *отдавать* или *присоединять* электроны.

Атомы элементов, не имеющие на внешнем энергетическом уровне устойчивой электронной конфигурации ns^2np^6 , при химическом взаимодействии с атомами других элементов перестраивают свой внешний уровень для достижения устойчивой конфигурации. В зависимости от природы атомов это достигается тремя путями: отдачей, присоединением или обобществлением электронов с образованием химической связи. При этом атомы элементов с числом электронов на внешнем энергетическом уровне меньше четырёх обычно отдают электроны (являются восстановителями), а с числом больше четырёх – принимают электроны (являются окислителями).

Способность атома отдавать или присоединять электроны зависит от его *радиуса* и характеризуется величинами *энергии ионизации* и *сродства к электрону*, а в составе молекулы – *относительной электроотрицательностью атома*.

Периодичность повторения внешних электронных конфигураций атомов элементов приводит к периодическому изменению их свойств. В этом состоит *физический смысл* периодического закона.

1.5. Значение периодического закона

Периодический закон имеет исключительно важное значение. Он *положил начало современной химии, сделал её единой целостной наукой*. Химические элементы стали рассматриваться во взаимосвязи в зависимости от того, какое место они занимают в периодической системе Д.И. Менделеева.

Химия перестала быть описательной дисциплиной, в ней стало возможным научное предвидение. Появилась возможность предсказывать новые элементы и описывать свойства их атомов и химических соединений.

На основе периодического закона и периодической системы Д.И. Менделеева быстро развилось учение о строении атома, которое в свою очередь вскрыло физический смысл периодического закона и объяснило расположение химических элементов в периодической системе.

Учение о строении атома привело к открытию энергии атомного ядра и использованию её для нужд человека. Можно без преувеличения сказать, что периодический закон является первоисточником всех открытий химии XX века и многих – физики. Он сыграл выдающуюся роль и в развитии многих смежных с химией естественно-научных дисциплин.

Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева лежат в основе решения современных задач химической науки и химической промышленности. С учётом периодической системы химических элементов ведутся работы по целенаправленному получению новых полимерных и полупроводниковых материалов, жаропрочных сплавов и веществ с заданными свойствами, использованию ядерной энергии, исследованию недр Земли, Вселенной ...

Велико и педагогическое значение периодической системы Д.И. Менделеева, которая служит научной основой преподавания химии в средней и в высшей школе.

Периодический закон – это универсальный закон для всей Вселенной. Он имеет силу везде, где существуют атомы. Но периодически изменяются не только электронные структуры атомов. Строение и свойства атомных ядер также подчиняются своеобразному периодическому закону. В ядрах, состоящих из нейтронов и протонов, существуют нейтронные и протонные оболочки, заполнение которых имеет периодический характер. Известны даже попытки построения периодической системы атомных ядер.

2. Периодичность изменения основных характеристик атомов элементов

Химические свойства атомов элементов наряду с зарядом ядра, числом энергетических уровней и количеством валентных электронов определяются их радиусом, энергией ионизации, сродством к электрону и электроотрицательностью.

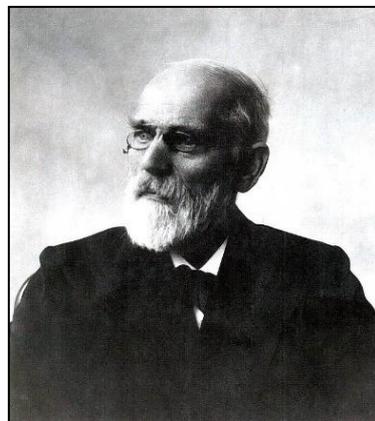
2.1. Радиус атома

Одной из наиболее важных характеристик атома, влияющих на его химические свойства, является размер, или радиус, атома (r_{am}).

Чем больше радиус атома, тем слабее удерживаются электроны внешних энергетических уровней атомным ядром. И, наоборот, с уменьшением радиуса атома эти электроны притягиваются к атомному ядру сильнее. Однако радиус атома не может быть точно определён, поскольку электронные орбитали не имеют границ. Следовательно, речь может идти не об абсолютных размерах атомов, а только о размерах атомов в кристаллах и молекулах, то есть об эффективных радиусах атомов.

В качестве единицы измерения радиуса атома в настоящее время используют пикометр ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$).

Радиус атома (по Ван-дер-Ваальсу) – это половина кратчайшего расстояния, на которое могут сблизиться ядра двух одинаковых атомов, если они принадлежат разным молекулам (рис. 34).



Ян Иоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837-1923) – нидерландский физик. Вывел уравнение состояния для реальных газов (*уравнение Ван-дер-Ваальса*), учитывающее конечность объёма молекул и наличие межмолекулярных сил притяжения. Лауреат Нобелевской премии.

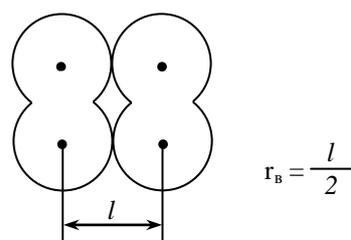


Рис. 34. Радиус атома водорода по Ван-дер-Ваальсу в молекуле водорода H_2

Радиусы атомов элементов периодически изменяются в зависимости от заряда их ядра и числа электронов (рис. 35).

При движении слева направо по периоду радиусы атомов элементов, как правило, уменьшаются, так как при постоянном числе электронных слоёв возрастает заряд атомных ядер, а следовательно, увеличивается и взаимодействие электронов с ядром (в результате электронная оболочка сжимается) (рис. 35). В меньшей степени уменьшаются радиусы атомов d - и f -элементов, что объясняется заполнением внутренних электронных слоёв и называется это d - и f -сжатием.

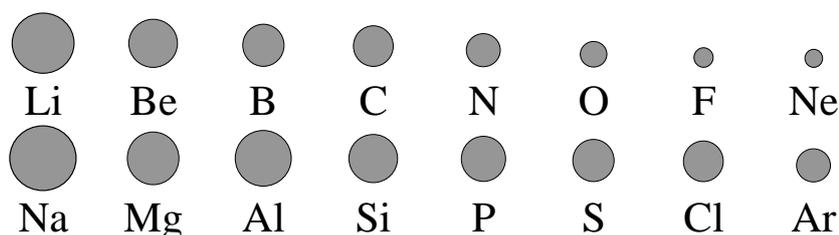


Рис. 35. Изменение радиусов атомов элементов второго и третьего периодов

В главных подгруппах периодической системы (А-группах) радиусы атомов, как правило, увеличиваются сверху вниз, так как с ростом порядковых номеров элементов увеличивается и число электронных слоёв (рис. 35). В побочных подгруппах (Б-группах) при переходе от верхнего элемента к среднему атомный радиус также возрастает, однако при переходе от среднего к нижнему элементу возможно даже некоторое его уменьшение (лантанидное сжатие).

Значения атомных объёмов также демонстрируют определённую периодичность; молярный (атомный) объём элемента есть отношение молярной массы простого вещества в твёрдом состоянии (для газов – в жидком состоянии) к его плотности, экстраполированной на 0 К; у щелочных металлов проявляются высшие значения, а у элементов Б-групп – низшие (рис.36).

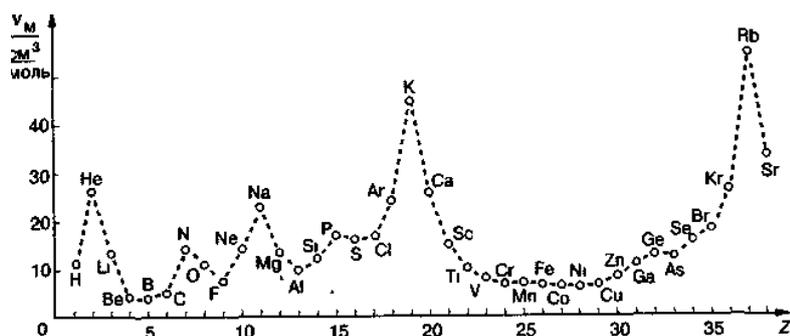


Рис. 36. Молярные атомные объёмы элементов

простого вещества (в г/см³) в твёрдом или жидком состоянии $V_M(\text{Э}) = \frac{M(\text{Э})}{\rho} \left[\frac{\text{г/моль}}{\text{г/см}^3} \right]$ или как произведение молярной массы элемента на удельный объём его простого вещества в твёрдом или жидком состоянии (ранее атомный объём обозначался V_A).

Поскольку удельный объём – объём занимаемый единицей массы (1 г) вещества – является величиной, обратной плотности $V = 1/\rho$, то молярный (атомный) объём выражается формулой $V_M(\text{Э}) = M(\text{Э}) \cdot V$ [г/моль · см³/г = см³/моль] [ранее (молярный) атомный объём обозначался V_A].

Выражение молярного (атомного) объёма в Международной системе единиц физических величин (СИ) представляет некоторую проблему, поскольку единица объёма в СИ – м³. Поэтому, чтобы выразить молярный (атомный) объём в м³, нужно умножить полученную величину на 10⁶. Однако выражение его таким образом подразумевает, что плотность измеряется в г/м³, что отнюдь не является общепринятым.

Если разделим молярный (атомный) объём данного элемента на постоянную Авогадро (6,02 · 10²³ моль⁻¹), то определим объём, приходящийся на один атом этого элемента, который приближённо можно рассматривать как шарик, вписанный в кубик объёмом $V_{\text{ат}}(\text{Э})$. Тогда радиус атома элемента можно выразить уравнением

$$r_{\text{ат}}(\text{Э}) = 1/2 \sqrt[3]{V_1(\text{Э})/N_A}.$$

Например, рассчитаем радиус атома натрия. По молярной массе (23,0 г/моль) и плотности (0,97 г/см³) определим молярный (атомный) объём металлического натрия: $V_M(\text{Na}) = 23,0 : 0,97 = 23,7$ см³/моль, из которого найдём радиус атома натрия.

Так $r_{\text{ат}}(\text{Na}) = 1/2 \sqrt[3]{23,7/6,02 \cdot 10^{23}} = 1,7 \cdot 10^{-8}$ см, или 170 пм.

Поскольку молярные (атомные) объёмы простых веществ элементов зависят от плотности, они также зависят от фазового состояния, аллотропной модификации и температуры. Поэтому их определяют для простых веществ по возможности в твёрдом (или жидком) состоянии при стандартной температуре (298 К³).

Кельвин [англ. Kelvin – по имени английского физика У. Томсона, барона Кельвина (W.Thomson, Kelvin, 1824-1907)] – единица абсолютной температуры в Международной системе единиц (СИ) обозначается К.

Атомные объёмы стали первыми параметрами, обнаружившими отчётливую периодичность, которая проявляется и в изменении атомных радиусов элементов.

Увеличение атомных радиусов элементов происходит сверху вниз по группам периодической системы химических элементов, что объясняется увеличением в атомах числа электронных слоёв. Эта закономерность отчётливо проявляется в атомах элементов главных подгрупп (А-групп). У атомов элементов побочных подгрупп (Б-групп) радиусы, как правило, меньше, чем у атомов соседних элементов главных подгрупп.

Изучение рисунка 36 позволяет понять и объяснить, почему тенденция к отдаче электронов у атомов элементов убывает вдоль периодов слева направо и почему она возрастает сверху вниз у атомов элементов главных подгрупп (А-групп) периодической системы химических элементов.

Окислительно-восстановительные свойства атомов элементов, связанные с предпочтением к отдаче или получению ими электронов, отражены цветом фона ячеек рисунка 39. Красный цвет обозначает элементы-восстановители, электронейтральные атомы которых склонны к отдаче электронов (Li, Na, K, Ca). Синий цвет фона ячеек обозначает элементы-окислители (F, O, Cl, Br), электронейтральные атомы которых склонны к оттягиванию (или захвату) электронов. Большинство ячеек таблицы имеют комбинированный фон двух

³ 1 К – 1/273,16 – часть термодинамической температуры тройной точки воды. Наименование «кельвин» с обозначением К введено XIII Генеральной конференцией по мерам и весам (1967) вместо наименования «градус Кельвина» с обозначением °К (для термодинамической температуры) и наименования «градус» с обозначением *град* (для разности термодинамических температур).

цветов (красный и синий), что отражает способность электронейтральных атомов соответствующих химических элементов проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Степень проявления электронейтральными атомами элементов окислительных и восстановительных свойств отражается балансом красного (более тёмных) и синего (более светлых) цветов фона ячейки рисунка 38.

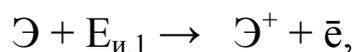
2.2. Энергия ионизации

Важной характеристикой атома, определяющей его способность отдавать электрон, является *энергия ионизации* ($E_{и}$).

Энергия ионизации – это энергия, необходимая для удаления одного моля электронов от одного моля электронейтральных атомов данного элемента и образованием при этом положительно заряженных атомов (катионов).

Различают первую $E_{и,1}$, вторую $E_{и,2}$ и последующие энергии ионизации, то есть энергии, отвечающие удалению первого, второго и каждого последующего электрона из многоэлектронного атома.

Удаление первого электрона описывается уравнением:



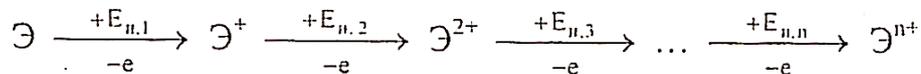
где Э – электронейтральный атом;

Э^+ – положительно заряженный атом (ион);

$E_{и,1}$ – первая энергия ионизации, кДж/моль или эВ.

Энергию ионизации выражают в электронвольтах (эВ). Электронвольт – внесистемная единица энергии, равная энергии, приобретаемой одним молем электронов под действием разности потенциалов в 1 В ($1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$).

По мере последовательного удаления электронов положительный заряд образующихся ионов возрастает, и увеличивается взаимодействие электронов с ядром атома. Поэтому для удаления каждого последующего электрона требуется бóльшая энергия (табл. 10):



$$E_{и,1} < E_{и,2} < E_{и,3} \dots < E_{и,n}.$$

Энергия ионизации является функцией заряда ядра и радиуса атомов элементов, а также характера межэлектронного взаимодействия.

$$E_{и} = f(Z, r_{ат}, \text{межэлектронное взаимодействие}).$$

При прочих равных условиях энергия ионизации обратно пропорциональна величине радиуса атома, то есть чем дальше электроны находятся от атомного ядра, тем слабее их взаимодействие с ядром.

В многоэлектронном атоме на энергию взаимодействия внешних электронов с атомным ядром оказывает *эффект экранирования*, заключающийся в уменьшении воздействия на эти электроны заряда атомного ядра из-за наличия внутренних электронных слоёв. Экранирование, возрастая с увеличением числа внутренних электронных слоёв, ослабляет взаимодействие внешних электронов с атомным ядром. В результате на наиболее удалённые от атомного ядра внешние электроны действует не полный заряд атомного ядра Z , а значительно меньший *эффективный заряд* $Z_{эф}$.

Таблица 10

Энергии ионизации атомов *s*- и *p*-элементов, эВ

Атом	$E_{и,1}$	$E_{и,2}$	$E_{и,3}$	$E_{и,4}$	$E_{и,5}$
H	13,6				
He	24,6	54,4			
Li	5,4	75,6	122,4		
Be	9,3	18,2	153,8	217,7	
B	8,3	25,1	37,9	259,3	340,1
C	11,2	24,4	47,9	64,5	392,0

В периоде наименьшую энергию ионизации (способность отдавать наиболее слабосвязанный с атомным ядром электрон) имеют атомы группы IA – атомы щелочных металлов (табл. 10), так как у них во внешнем электронном слое находится один электрон, который значительно удалён от ядра. Поэтому характерной особенностью атомов щелочных металлов является их склонность к отдаче электронов с образованием однозарядных катионов.

При переходе слева направо по периоду, вследствие увеличения заряда ядра и уменьшения радиуса атомов элементов, энергия ионизации в основном растёт и достигает максимумов у атомов благородных газов, обладающих энергетически устойчивой электронной конфигурацией ns^2np^6 (рис. 37). После завершения периода величина энергии ионизации резко снижается у атомов щелочных металлов, начинающих новый период.

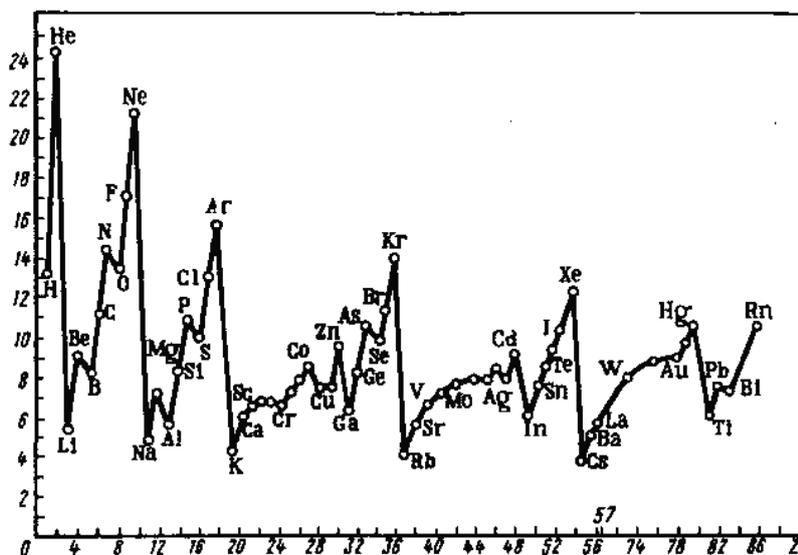


Рис. 37. Периодическая зависимость первой энергии ионизации атомов элементов (эВ) от порядкового номера Z

В пределах групп A (*s*- и *p*-элементы) энергия ионизации уменьшается сверху вниз (рис. 37). Это означает, что на взаимодействие внешнего электрона с атомным ядром больше влияет увеличение радиуса атома, чем заряда его ядра, эффективная величина которого понижена за счёт экранирования электронами внутренних слоёв.

В группах Б (за исключением III), изменение энергии ионизации носит обратный характер, увеличиваясь сверху вниз (рис. 38). Это связано с тем, что увеличение радиуса атома элементов в группах Б

относительно невелико, и поэтому увеличение заряда атомного ядра оказывает на энергию ионизации определяющее (более сильное) влияние, и внешний электрон притягивается атомным ядром сильнее.

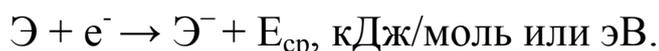
Энергия ионизации является мерой восстановительной способности атомов элементов. Чем она меньше, тем легче атомы отдают электроны, и тем сильнее они проявляют восстановительные свойства.

Энергия ионизации является специфической характеристикой одиночного атома. Поэтому только по этой величине нельзя делать однозначные выводы относительно свойств простых и сложных веществ. При этом следует принимать во внимание характеристики совокупности атомов, такие, как теплота атомизации, энергия кристаллической решётки, теплота гидратации ионов и т. д.

2.3. Сродство к электрону

В результате химических реакций атомы могут не только отдавать, но и принимать электроны.

Под сродством к электрону ($E_{\text{ср}}$) понимается энергия, которая выделяется при присоединении одного моля электронов к одному молю электронейтральных атомов с образованием при этом отрицательно заряженных атомов (анионов):



Закономерности изменения величины сродства к электрону объясняются теми же причинами, что и изменение величины энергии ионизации.

Сродство к электрону с ростом порядкового номера элементов в пределах периода в целом растёт слева направо и достигает максимальных значений у атомов галогенов. Это связано с их электронной конфигурацией ns^2np^5 , в которой недостаёт одного электрона до полностью сформированной энергетически устойчивой конфигурации ns^2np^6 , характерной для атомов благородных газов, которые при обычных условиях химически инертны.

В больших периодах, которые состоят из чётных и нечётных рядов, изменение свойств атомов элементов происходит более плавно, чем в малых периодах, вследствие формирования $(n - 1) d$ -подуровня при сохранении ns^2 -подуровня.

В атомах элементов чётных рядов на внешнем энергетическом уровне находятся ns^2 -электроны, поэтому их восстановительные свойства ослабевают с ростом заряда атомного ядра незначительно. В атомах элементов нечётных рядов формируются np -подуровни, и с этим связано значительное ослабление их восстановительных свойств.

В группах А сверху вниз происходит уменьшение сродства к электрону атомов элементов вследствие увеличения их радиуса. В группах Б сверху вниз, наоборот, сродство к электрону атомов элементов увеличивается, что связано со значительным возрастанием заряда их ядер и незначительным увеличением радиуса за счёт d -сжатия (рис. 38).

Сродство к электрону является мерой окислительной способности атомов элемента. Чем оно выше, тем легче атомы присоединяют электроны, и тем сильнее они проявляют окислительные свойства.

Для ряда химических элементов – большинства металлов и благородных газов – сродство к электрону атомов близко к нулю или отрицательно. Это означает, что у них нет стабильного отрицательного иона, и они не способны присоединять электроны без затраты энергии извне.

Следует помнить, что сродство к электрону, так же как и энергия ионизации, представляет собой специфическую характеристику одиночных атомов и не может применяться для однозначного объяснения свойств простых и сложных веществ, исходя только из этой величины.

2.4. Электроотрицательность

Если атомы двух химических элементов сильно различаются значениями *энергии ионизации* и *сродства к электрону*, то они способны легко взаимодействовать друг с другом с образованием прочной химической связи.

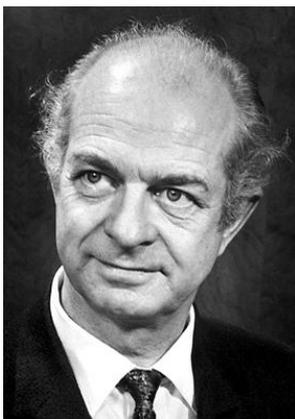
Однако использование указанных характеристик ограничено тем, что они относятся только к изолированным электронейтральным атомам. Если же атомы находятся в составе химического соединения, то для характеристики их способности притягивать к себе общие электроны введено понятие *электроотрицательности* (ЭО).

Электроотрицательность – величина, характеризующая способность атома в молекуле (или сложном ионе) притягивать электроны, участвующие в образовании ковалентной связи.

И хотя электроотрицательность, зависящая от валентного состояния атома и типа химического соединения, в котором он находится, имеет условный характер, её использование полезно для характеристики как отдельных ковалентных связей, так и химического соединения в целом.

Электроотрицательность атома равна полусумме его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\chi_0 = \frac{E_u + E_{cp}}{2}$$



Лайнус Карл Полинг (1901-1994) – американский химик, дважды лауреат Нобелевской премии. В 1932 г. он ввёл понятие электроотрицательности и разработал шкалу, в которой электроотрицательность оценивается, исходя из энергий связей атомов, на основе разности энергий диссоциации соединения А–В и молекул, образующих его атомов А–А и В–В.

На практике обычно пользуются величиной относительной электроотрицательности, принимая за единицу величину электроотрицательности атома лития.

Относительная электроотрицательность атома какого-либо элемента, обозначаемая греческой буквой χ (хи), равна $\chi_{\text{А}}/\chi_{\text{Li}}$.

Наибольшую относительную электроотрицательность имеет атом фтора – 4,0, наименьшую – атомы цезия и франция – 0,7. Относительно этих величин рассматриваются электроотрицательности атомов остальных элементов (рис. 40). Наименьшие значения относительной электроотрицательности имеют электронейтральные атомы s-элементов I группы, а наибольшие – атомы p-элементов VI и VII групп. Чем больше относительная электроотрицательность, тем сильнее атом проявляет окислительные свойства и тем сильнее притягивает общую электронную пару ковалентных связей в химических соединениях.

У атомов элементов в пределах периода с увеличением заряда ядра происходит увеличение электроотрицательности (наименьшие значения имеют атомы щелочных металлов – элементов группы IA, наибольшие – атомы галогенов – элементов группы VIIA). Это обусловлено тем, что число электронных слоёв в атомах не изменяется, а заряд ядра по периоду растёт, и поэтому

взаимодействие электронов с ядром усиливается, и, как следствие, уменьшается размер (радиус) атомов. В этом же направлении увеличиваются энергия ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность атомов элементов. В соответствии с этим восстановительные свойства атомов элементов ослабевают в периоде слева направо, а окислительные свойства – усиливаются. Самые сильные окислители в периоде – атомы галогенов.

В группах А значения электроотрицательности атомов элементов, а следовательно, и окислительные свойства уменьшаются сверху вниз, а в группах Б (за исключением III), наоборот, увеличиваются.

Таким образом, самым сильным окислителем является атом фтора (группа VIIA), а самым сильным восстановителем – атом франция (группа IA) (рис. 39).

В большинстве случаев связи в молекулах имеют промежуточный характер между двумя предельными случаями – ковалентным или ионным типами связи. Например, в молекуле иодистого водорода HI связь не является ни чисто ковалентной, ни чисто ионной.

По разности значений относительных электроотрицательностей атомов элементов судят о степени ионности связей. При разности χ больше 2,0 связь может считаться ионной, при разности 0,4-2,0 возникает ковалентная связь с частично ионным характером, и при разности меньше 0,4 связь считается чисто ковалентной.

По величине относительной электроотрицательности атомов элементы условно делят на *металлы* и *неметаллы*, граница между которыми в Периодической системе Д.И. Менделеева (в её полудлинном, 18-клеточном варианте) проводится по элементам главных подгрупп по диагонали от бора до астата. Значения χ атомов граничных – амфотерных – элементов близка к 2 (они выделены в табл. 6 жирным шрифтом).

Амфотерность (от греч. amphóteros – обоюдный, и тот, и другой) – способность химических соединений проявлять кислотные и основные свойства в зависимости от природы второго агента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии.

Величиной относительной электроотрицательности (ОЭО) пользуются для оценки способности атомов данного элемента оттягивать к себе общую электронную пару в ковалентной связи.

Численные значения относительной электроотрицательности атомов элементов, приведённые на рисунке 40, определены по отношению к ОЭО электронейтрального атома фтора, принятой равной 4,1.

Главные подгруппы

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H							2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra						

Восстановительные свойства возрастают ←
 Окислительные свойства возрастают →

НеметаллМеталлАмфотерный элемент

Рис. 39. Изменение окислительно-восстановительных свойств атомов элементов главных подгрупп (А-групп)

На рисунке числовые значения относительной электроотрицательности атомов элементов показаны и в графической форме, что наглядно отражает увеличение ОЭО атомов элементов вдоль периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, причём в каждом следующем периоде она увеличивается всё меньше.

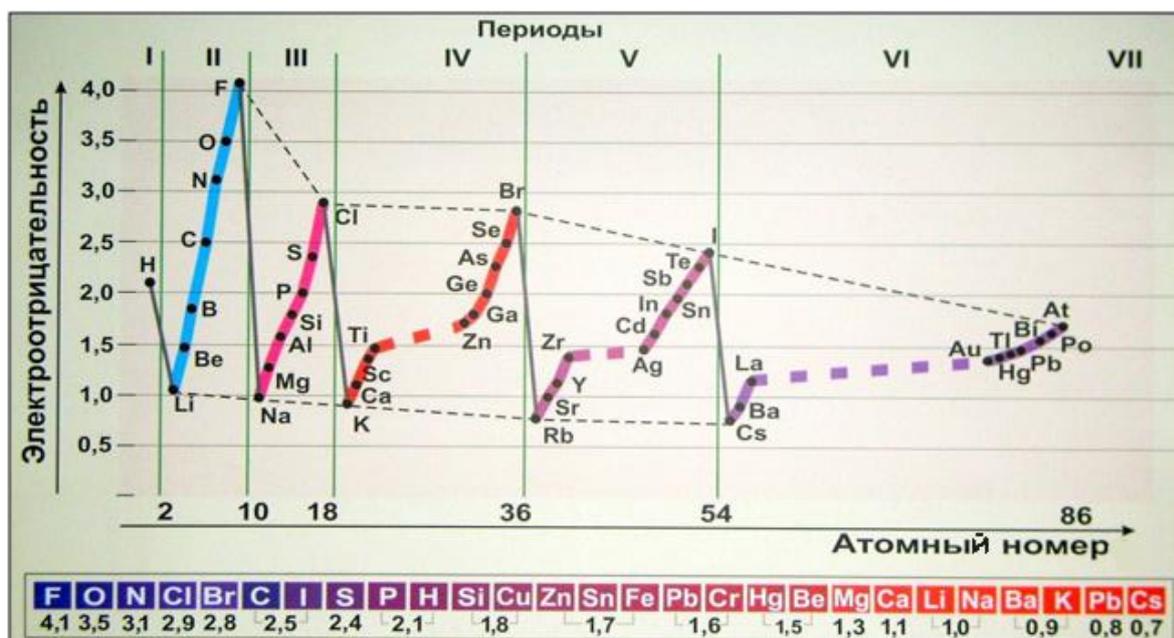


Рис. 40. Относительные электроотрицательности атомов химических элементов

На графике рисунка 40 видно, что основные изменения значений относительной электроотрицательности атомов элементов имеют место в главных подгруппах (А-группах) Периодической системы химических элементов. То есть достройка внутренних электронных оболочек атомов меньше влияет на ОЭО, чем степень заполнения внешних электронных оболочек.

На рисунке 40 также хорошо прослеживается тенденция к уменьшению относительной электроотрицательности атомов элементов с увеличением номера периода. Для наглядности атомы галогенов и щелочных элементов соединены пунктирными линиями.

Ряд ОЭО атомов элементов расположен под графиком для использования в качестве справочного материала.

Понятие относительной электроотрицательности атомов элементов служит полезным ориентиром для определения степени полярности ковалентной связи, а также указывает на прочность бинарных соединений и позволяет определить знак степени окисления атомов.

Слово «кислота» и «основание» – это функциональные определения, а не этикетки с названиями. Они скорее указывают на что способно вещество, чем что оно собой представляет.

Р. фон Хандлер (1931).

2.5. Кислотно-основные и другие свойства химических соединений

Периодичность свойств элементов, связанная с изменением строения электронных оболочек их атомов при возрастании заряда атомного ядра, проявляется и в их однотипных соединениях.

Периодическая система химических элементов построена так, что слева внизу располагаются те элементы, *гидроксиды которых* проявляют свойства оснований. Особенно ярко проявляются эти свойства у щелочных металлов. Наоборот, в правой части таблицы расположены элементы, оксиды которых под действием воды превращаются в гидроксиды, обладающие кислотными свойствами, то есть кислоты. Оксидам и гидроксидам многих элементов – тех, что оказались в середине таблицы Менделеева, – присуща двойственность поведения. Взаимодействуя с сильными кислотами, они ведут себя как основания, а в реакциях со щелочами – как кислоты.

В периодах при переходе слева направо свойства оксидов и гидроксидов с основных для элементов групп IA–IIA постепенно сменяются на амфотерные и в случае элементов групп VA–VIIA становятся кислотными.

Для оксидов и гидроксидов элементов, значения относительных электроотрицательностей атомов которых находятся в интервале 1,5–2,2, обычно характерны амфотерные свойства. При этом чем меньше значения χ , тем больше проявляются основные свойства, и, наоборот, чем больше значения χ , тем больше проявляются кислотные свойства их оксидов и гидроксидов. Например, для атома элемента группы IIIA галлия ($\chi = 1,7$) кислотные и основные свойства Ga_2O_3 и $\text{Ga}(\text{OH})_3$ выражены в одинаковой степени (рис. 41).

Радиусы катионов меньше радиусов электронейтральных атомов, так как они образованы путём отдачи электронов, а радиусы

анионов – больше, так как они образованы путём принятия электронов.

Главные подгруппы

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VI II
1	1 H							2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra						

Основные свойства возрастают ↓

Периоды

Кислотные свойства возрастают ↑

← Основные свойства возрастают

→ Кислотные свойства возрастают



Рис. 41. Изменение кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов главных подгрупп (А-групп)

В молекулах гидроксидов Э–О–Н по группам сверху вниз увеличивается расстояние между атомами элемента и кислорода Э–О, а значит уменьшается сила их взаимодействия. В соответствии с этим

увеличивается степень электролитической диссоциации по связи Э–О.



и усиливается основной характер гидроксидов, а степень диссоциации по связи О–Н уменьшается, их кислотные свойства ослабевают (рис. 41).

Например: $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерное соединение, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабое основание, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильное основание; метафосфорная кислота HPO_3 значительно слабее, чем азотная кислота HNO_3 .

В то же время для бинарных соединений неметаллов с водородом типа HF , HCl , HBr , HI или H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te кислотные свойства возрастают в группах А сверху вниз от HF к HI и от H_2O к H_2Te .

Бинарные соединения (от лат. *binarius* – двойной) – химические соединения, состоящие из атомов двух элементов, например HCl , H_2O , Al_2O_3 .

2.6. Периодическая зависимость степеней окисления атомов элементов

Атомам каждого элемента присущи характерные для них степени окисления, которые связаны с положением элемента в периодической системе.

Высшая степень окисления атомов элементов главных подгрупп (А-групп) в каждом периоде обычно возрастают от +1 до +7.

Металлы I–III групп периодической системы образуют положительные ионы, заряд которых равен номеру группы химического элемента; таким образом, степень окисления непеременных металлов совпадает с номером их группы.

У неметаллов часто обнаруживаются по две характерные степени окисления. Их низшая степень окисления обычно равна: 8 минус номер группы элемента. Таким образом, каждый атом может соединяться с (8 – номер группы) атомами водорода. Например, один атом серы (VI группа) соединяется с двумя атомами водорода с образованием сероводорода H_2S , поскольку имеет степень окисления –2. Высшая степень окисления неметаллов обычно равна номеру

группы, особенно в соединениях с кислородом. Например, степень окисления атомов серы в оксиде SO_3 и серной кислоте H_2SO_4 равна +6. Большинство неметаллов, кроме этого, обладает также промежуточными степенями окисления. Например, атомы серы в различных соединениях имеют следующие степени окисления: 0 [самородная (молекулярная) сера S_8], +4 (SO_2 , H_2SO_3).

У атомов переходных металлов (группы Б) степени окисления подчиняются определённым закономерностям. При окислении переходных металлов их атомы могут терять из валентной электронной оболочки не более двух s-электронов и все неспаренные d-электроны. Поэтому высшая степень окисления для атомов скандия Sc равна +3, и она увеличивается на единицу в каждой следующей группе, достигая максимального значения +7 у атомов марганца Mn. После этого степень окисления вновь уменьшается на единицу у каждого следующего металла (Fe, Co, Ni, Cu) достигая +2 у цинка. Единственным исключением из этого правила является отсутствие степени окисления +5 у атомов Co.

Члены ряда переходных металлов проявляют высшие степени окисления атомов соответствующие в основном номерам групп элементов (например для элементов 4d-ряда: Ag^+ , Cd^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{+5} , Mo^{+6} , Tc^{+7} , Ru^{+8}).

У переходных металлов проявляются кроме высших и другие степени окисления, среди которых чаще всего встречаются степени окисления +2 и +3.

Металлы первого переходного ряда, от Sc до Zn, обнаруживают различные степени окисления (рис. 42). Металлы второго и особенно третьего переходных рядов, от Lu до Hg, проявляют только высшие степени окисления.

Каждый переходный элемент в своей низшей степени окисления обладает наиболее выраженными основными свойствами, а в высшей степени окисления они проявляются в минимальной степени. Например, среди оксидов хрома: CrO – основной, Cr_2O_3 – амфотерный, а CrO_3 – кислотный.

Лантаниды и актиниды образуют ряды переходных металлов иного типа, в которых соединения элементов обладают очень сходными свойствами. Для всех лантанидов и актинидов в их соединениях обычно проявляется степень окисления атомов +3. Однако возможны и другие степени окисления, которые являются

более характерными для атомов отдельных элементов (например, Eu^{2+} , Ce^{4+} и U^{6+}).

Внутри групп Б, в противоположность группам А, возрастает стабильность соединений, в которых атомы находятся в высших степенях окисления. А это в свою очередь обуславливает то, что многие соединения элементов групп Б (V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu) в водных растворах окрашены. Например: V_2O_5 – оранжевый, CrO_3 – красный, Mn_2O_7 – зелёный, Fe_2O_3 – красно-коричневый, CoO – зеленовато-коричневый, NiO – тёмно-зелёный, Cu_2O – красный).

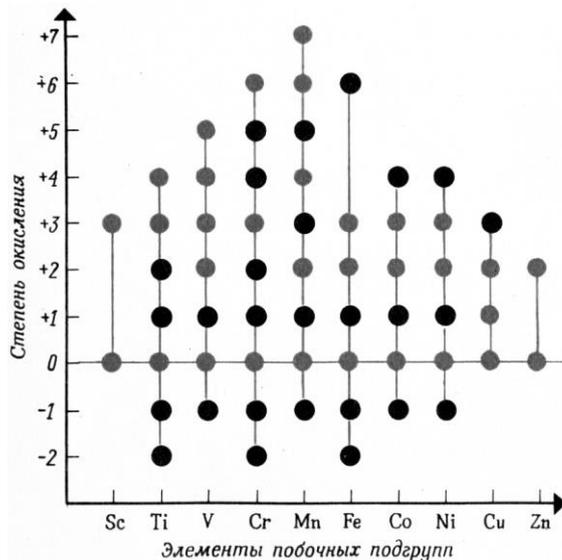


Рис. 42. Степени окисления, характерные для атомов 3d-элементов. (Наиболее часто встречающиеся степени окисления обозначены светлее)

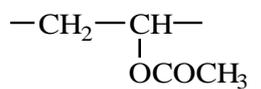
Химические свойства элементов групп Б как внутри периода, так и внутри группы меняются в значительно меньшей степени, чем элементов групп А.

2.7. Степени окисления атомов химических элементов

Рисунок 43 содержит информацию о степенях окисления атомов элементов от водорода до кальция в сложных веществах.

Под степенью окисления атома элемента понимают условный его заряд в молекуле (в общем случае в формульной единице – ФЕ), предполагая, что молекула состоит из ионов.

Формульная единица – представление в виде химической формулы электронейтрального атома (Н) или молекулы (H₂O), радикала (H₃C•), простого или сложного катиона (Na⁺, NH₄⁺) или аниона (Cl⁻, SO₄²⁻) или любой другой точно определённой и реально существующей как единое целое совокупности химических частиц, например мономерного звена: в поливинилацетате (ПВА)



Алгебраическая сумма степеней окисления атомов, входящих в состав химического соединения, равна нулю. Например, для оксида железа Fe₂O₃ получим: 2 · (+3) + 3 · (-2) = 0.

Для химических соединений с ионной связью заряд атома (иона) совпадает со степенью его окисления, например Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺, O²⁻ и ⁺¹Na, ⁻¹Cl, ⁺²Ca, ⁻²O.

Атомы многих химических элементов проявляют переменную степень окисления. На схеме наиболее характерные для атомов данного элемента степени окисления обозначены чёрными кругами в цветных прямоугольниках, а нехарактерные степени окисления – окружностями. Цвет прямоугольников кодирует окислительно-восстановительные свойства атомов элементов: синий цвет обозначает резко окислительные свойства, красный – восстановительные.

Ковалентные неполярные связи не вносят вклада в степень окисления атомов, входящих в химическое соединение. Степень окисления атома является условным понятием. Например, в химических соединениях с ковалентной связью степень окисления действительного состояния атома не характеризует. Но им удобно пользоваться при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, в которых изменяются степени окисления атомов элементов. Формально степени окисления атомов элементов определяются числом общих электронных пар: при этом степень окисления атома элемента, к которому сдвинуты электронные пары, имеет знак «минус», а степень окисления атома другого элемента – знак «плюс».

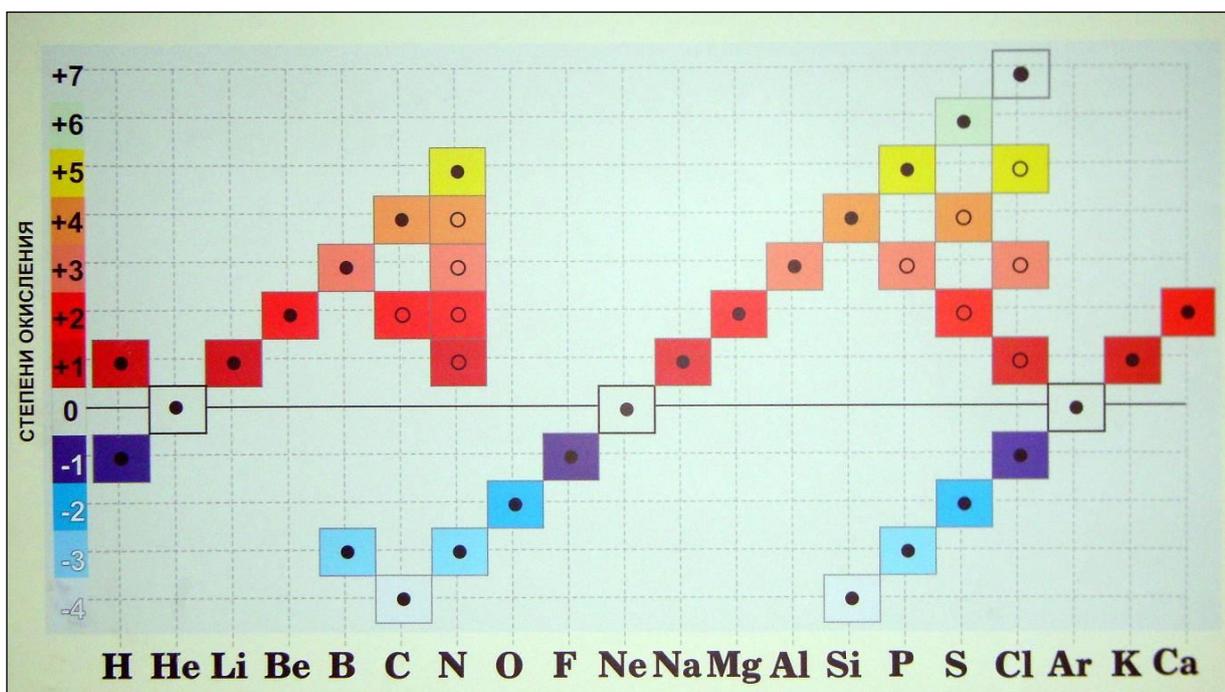


Рис. 43. Степени окисления атомов благородных газов и атомов химических элементов в сложных веществах

Значение степени окисления и валентности атомов одно и того же химического элемента могут не совпадать. Например, в органических соединениях атомы углерода, как правило, проявляют валентность, равную четырём, а степени окисления их могут быть разными: -3 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ – этан), -2 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ – этилен, CH_3OH – метанол), -1 ($\text{HC}\equiv\text{CH}$ – ацетилен), 0 ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ – формальдегид), $+2$ (HCOOH – муравьиная кислота). В органических соединениях степени окисления атомов обычно не используются (и поэтому на рисунке 43 они не указаны).

Периодичность изменения основных характеристик атомов и простых веществ элементов главных подгрупп (групп А) представлена в табл. 11.

Периодичность изменения химических и физических характеристик атомов и простых веществ элементов главных подгрупп

Характеристика	Изменение	
	в главных подгруппах	в периодах
Заряд ядра атомов	Увеличивается ↓	Увеличивается →
Восстановительные свойства атомов	Увеличиваются ↓	Уменьшаются →
Окислительные свойства атомов	Уменьшаются ↓	Увеличиваются →
Высшая валентность атомов по отношению к кислороду	Постоянна	Увеличивается I → VII
Валентность атомов по отношению к водороду	Постоянна	Увеличивается I → IV ← I
Плотность простых веществ	В основном увеличивается ↓	Увеличивается I ← IV → VII
Температура плавления и кипения металлов	В основном уменьшается ↓	
Температура плавления и кипения неметаллов	В основном увеличивается ↓	

УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. В атомах каких наиболее распространённых в природе нуклидов соответственно содержится 1, 4, 7 и 14 нуклонов?

2. Какова относительная атомная масса химического элемента, ядра атомов которого состоят из 76 протонов и 114 нейтронов? Что это за элемент?

3. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержат электронейтральные атомы нуклидов ^{79}Br и ^{81}Br ?

4. На основании относительной атомной массы таллия, равной 204,38 а. е. м., рассчитайте его изотопный состав, если в природе существуют нуклиды ^{203}Tl и ^{205}Tl .

5. Вычислите относительную атомную массу кремния, изотопное содержание которого в природных химических соединениях следующее:

$$^{28}\text{Si} - 92,28, \ ^{29}\text{Si} - 4,67 \text{ и } ^{30}\text{Si} - 3,05 \% \text{ (по массе).}$$

6. Чем различаются атомные орбитали: а) 2s и 3s; б) 4s и 4p? Чем могут различаться 4d-орбитали?

7. Выпишите значения квантовых чисел для валентных электронов атомов (основное состояние) Na, C, P, Ca, Se и Ar.

8. Составьте электронную формулу атомов химического элемента (в основном состоянии), в которых электроны внешнего энергетического уровня имеют следующие значения квантовых чисел:

$$n = 5; \ l = 0; \ m_l = 0; \ m_s = +1/2 \text{ и } -1/2.$$

Что это за химический элемент?

9. Сколько электронов со значением $m_l = 0$ содержится в электронейтральном атоме марганца в основном состоянии?

10. У атомов какого химического элемента:

- а) заканчивается заполнение электронами энергетического $4d$ -подуровня;
б) начинается заполнение электронами $4p$ -подуровня.

11. Укажите последовательность заполнения электронами атомных орбиталей, характеризующихся суммой n и l , равной 5 (а); 6 (б) и 7 (в).

12. Определите, в каком порядке в атоме будут заполняться электронами энергетические подуровни $4d$, $4f$, $5s$, $5p$ и $5d$.

13. Из четырёх электронов, находящихся на энергетическом p -подуровне атома, сколько имеют одинаковые значения спина и чему равен их суммарный спин?

14. Какие атомы изоэлектронны: Mg^{2+} , Na^+ , Si^{4+} , P^{3-} ?

15. Укажите не менее четырёх ионов, электронные конфигурации которых совпадают с электронной конфигурацией атома аргона в основном состоянии.

16. Составьте электронные формулы атомов В, Р, Mg, Cl, Fe, Ge и Se. Чему равно число неспаренных электронов у атомов этих элементов?

17. Составьте электронную формулу электронейтрального атома химического элемента с зарядом ядра:

- а) 8; б) 13; в) 18; г) 23; д) 53; е) 63; ж) 83

в основном состоянии и изобразите графически распределение его валентных электронов.

18. Укажите, какие электронные конфигурации атомов химических элементов невозможны и объясните, почему: $1p^3$ (а); $3p^6$ (б); $3s^2$ (в); $2s^2$ (г); $2d^5$ (д); $5f^2$ (е); $3d^{12}$ (ж); $2p^4$ (з) и $3p^7$ (и).

19. Электронному строению атомов какого химического элемента соответствует сокращённая электронная формула:

а) $5s^25p^4$; б) $3d^54s^1$; в) $3d^64s^2$?

20. Составьте электронные формулы ионов:

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Be^{2+} , P^{3-} , Cl^- и O^{2-} .

21. Сколько вакантных $3d$ -орбиталей имеется в невозбуждённом атоме:

а) P; б) V; в) Mn?

22. Сколько неспаренных электронов имеется в основном состоянии атома:

а) B; б) S; в) As; г) Cr; д) Hg; е) Eu?

23. Укажите особенности электронных конфигураций электронейтральных атомов меди и хрома в основном состоянии.

24. В основном состоянии электронейтральных атомов какого химического элемента распределение электронов по энергетическим уровням описывается набором цифр:

а) 2, 8, 6; б) 2, 8, 18, 18, 4; в) 2, 8, 18, 32, 12, 2?

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Какие открытия в области естествознания в конце XIX в. привели учёных к выводу о сложном строении атома? Ответ может включать информацию об экспериментах Беккереля с урановыми рудами и фотопластинками, открытии рентгеновских лучей, обнаружении катодных лучей.

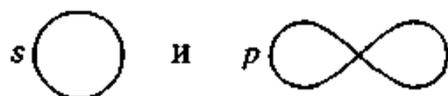
2. Какие модели строения атома были предложены в начале XX в.? Охарактеризуйте каждую из них, используя рисунки 7, 10.

3. Почему на рисунке 7 в конце спирали стоит вопросительный знак?

4. За счёт чего достигается электронейтральность атомов?

5. Могут ли атомы разных химических элементов при каком-либо условии иметь одинаковые значения массовых чисел?

6. Что называется атомной орбиталью? Какие формы имеют s-, p-, d-орбитали? Объясните физический смысл изображений атомных орбиталей:



а) поверхность равной электронной плотности, внутри которой заключена произвольная часть электронного облака;

б) траектория движения электрона;

в) поверхность, внутри которой заключено электронное облако;

г) поверхность равной электронной плотности, внутри которой заключена определённая часть электронного облака.

7. Чем отличаются понятия «электронное облако» и «атомная орбиталь»?

8. Каков физический смысл каждого из квантовых чисел? Какие значения они принимают?

9. Укажите, какие наборы квантовых чисел являются разрешёнными:

	а	б	в	г
$n =$	3	3	2	3
$l =$	2	1	3	2
$m =$	0	1	1	-1

10. Какой энергетический подуровень заполняется раньше и почему?

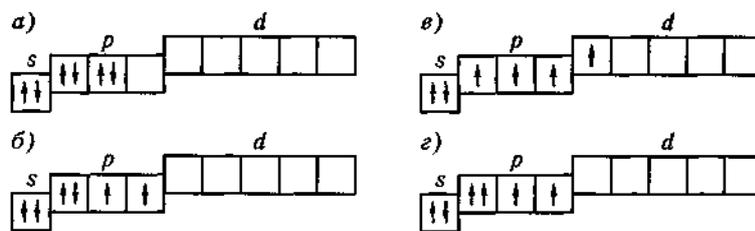
- а) $5s$ или $4p$; б) $6d$ или $7s$; в) $3s$ или $3p$;
 г) $4s$ или $5s$; д) $3d$ или $4p$.

11. Как определяется максимальное число электронов на энергетическом уровне?

12. Как максимальное число атомных орбиталей энергетического уровня зависит от главного квантового числа? Сколько орбиталей имеется на четвёртом энергетическом уровне атомов?

13. Форма атомной орбитали связана некоторой зависимостью с энергией электрона. Сформулируйте эту зависимость, сравнив формы s - и p -орбиталей.

14. Из приведённых графических схем для основного энергетического состояния атомов химического элемента:



правильной является схема ... , потому что: в схеме ... нарушено правило Хунда; в схеме ... нарушен принцип Паули; в схеме ... нарушен принцип минимума энергии.

15. Чем современная формулировка периодического закона отличается от формулировки Д.И. Менделеева и почему она является более точной ?

16. Какие характеристики атомов можно предсказать, зная:

- а) порядковый номер элемента в периодической системе;
- б) номер периода;
- в) номер и тип группы, в которой расположен химический элемент?

17. Почему число химических элементов в периодах соответствует ряду чисел: 2, 8, 18, 32? Объясните эту закономерность с позиций энергетического состояния электронов в атомах и их расположения на энергетических уровнях.

18. На каком основании элементы: а) хром и сера; б) фосфор и ванадий расположены в одной группе периодической системы Менделеева? Почему эти пары элементов помещают в разных подгруппах?

19. Укажите, как изменяются радиусы атомов в ряду:

- а) K, Ca, Sc, Ti;
- б) O, S, Se, Te ?

У атомов каких элементов сильнее выражены окислительные, а у каких – восстановительные свойства?

20. Атомы какого элемента легче отдают электроны:

- а) Mg, Ca, Al, Na, K;
- б) I, Br, Cl, F;
- в) Ba, Ca, Mg;
- г) Mg, S, Cl ?

Как изменяются окислительные и восстановительные свойства атомов в этих рядах?

21. Почему энергия ионизации атомов меди меньше энергии ионизации атомов калия? Каково соотношение этих величин у атомов марганца и хлора?

22. Для атомов углерода значения энергии ионизации (эВ) следующие:

$$E_{и,1} = 11,2; E_{и,2} = 24,4; E_{и,3} = 47,9; E_{и,4} = 64,5; E_{и,5} = 392,0.$$

- Объясните: а) характер изменения энергий ионизации;
б) чем вызван резкий скачок значения $E_{и,5}$.

23. Как изменяются величины сродства к электрону и окислительные свойства атомов в ряду: а) N, O, F; б) S, Se, Te?

24. Как изменяются значения электроотрицательности и восстановительные свойства атомов в ряду: а) Si, N, S; б) Al, B, C; в) Ca, P, Cl, Na?

25. Как изменяются основные свойства в ряду гидроксидов элементов третьего периода?

26. Как изменяются кислотные свойства в ряду оксидов: CO_2 , SiO_2 и GeO_2 ?

ТИПОВЫЕ ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Главное квантовое число характеризует
 - 1) размер атомной орбитали
 - 2) форму атомной орбитали
 - 3) число атомных орбиталей на энергетических подуровнях атома
 - 4) вращение электрона как бы вокруг своей оси
2. Орбитальное квантовое число характеризует
 - 1) общую энергию электрона в атоме
 - 2) форму атомной орбитали
 - 3) ориентацию атомной орбитали в пространстве
 - 4) наличие у электрона собственного момента количества движения
3. Магнитное квантовое число характеризует
 - 1) средний размер орбиталей
 - 2) число энергетических подуровней в атоме
 - 3) ориентацию атомных орбиталей в пространстве
 - 4) наличие у электрона собственного магнитного момента
4. Спиновое квантовое число характеризует
 - 1) число энергетических уровней в атоме
 - 2) орбитальный момент количества движения электрона
 - 3) число атомных орбиталей на энергетическом подуровне
 - 4) наличие у электрона собственного момента количества движения
5. Форму атомных орбиталей характеризует квантовое число
 - 1) l
 - 2) m_l
 - 3) m_s
 - 4) n
6. Размер атомной орбитали характеризует квантовое число
 - 1) l
 - 2) m_l
 - 3) m_s
 - 4) n
7. Возможные ориентации атомных орбиталей в пространстве характеризует квантовое число

1) l 2) m_l 3) m_s 4) n

8. Наличие у электрона собственного магнитного момента и момента количества движения характеризует квантовое число ...

1) l 2) m_l 3) m_s 4) n

9. Максимальное количество электронов на третьем энергетическом уровне атома равно ...

1) 2 2) 8 3) 18 4) 32

10. Количество подуровней на третьем энергетическом уровне атома равно ...

1) 1 2) 2 3) 3 4) 4

11. Количество орбиталей на третьем энергетическом уровне атома равно ...

1) 1 2) 4 3) 9 4) 16

12. Электронная конфигурация электронейтральных атомов с зарядом ядра +23 в основном состоянии выражается формулой ...

1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^3$ 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^1$
3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$ 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$

13. Порядковый номер химического элемента, валентные электроны атомов которого в основном состоянии описываются формулой $3s^2 3p^4$, равен ...

1) 8 2) 10 3) 11 4) 16

14. Количество электронов в электронейтральном атоме серы, у которых $m_l = 0$, равно ...

1) 3 2) 6 3) 9 4) 15

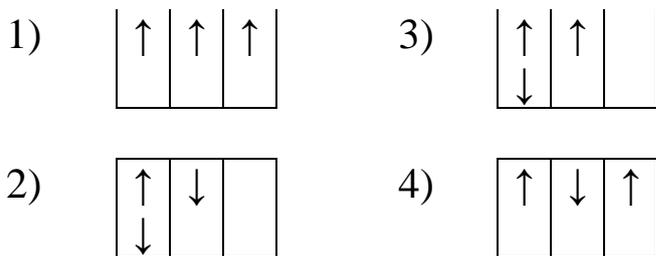
15. Количество электронов в электронейтральном атоме фосфора, у которых $m_l = +1$, равно ...

1) 3 2) 6 3) 9 4) 15

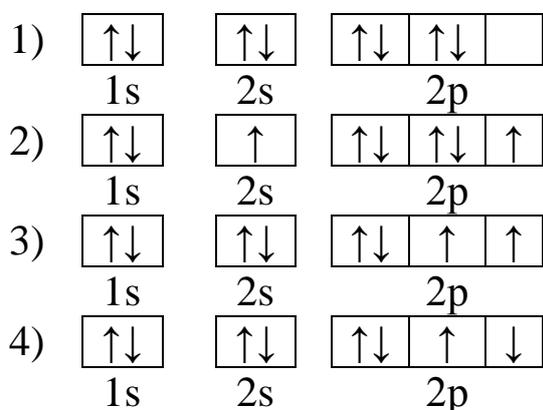
16. Количество электронов в электронейтральном атоме марганца, у которых $m_l = -2$, равно
 1) 1 2) 5 3) 13 4) 25
17. Строение атомов иода в основном состоянии описывается сокращённой электронной формулой
 1) $[\text{Kr}] 5s^2 5d^5 5p^5$ 2) $[\text{Kr}] 5s^2 5p^5$ 3) $[\text{Kr}] 5s^2 5p^4$ 4) $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$
18. В электронейтральных атомах олова в основном состоянии валентные электроны описываются формулой... .
 1) $5s^2 5p^2$ 2) $5d^2 5p^2$ 3) $5s^2 4d^{10} 5p^3$ 4) $5s^2 5d^{10} 5p^2$
19. Распределение электронов по энергетическим уровням в электронейтральном невозбуждённом атоме магния описывается набором цифр
 1) 4, 6, 2 2) 2, 6, 4 3) 2, 8, 2 4) 2, 8, 4
20. Невозможной для атомов является электронная конфигурация
 1) $2p^1$ 2) $3s^2$ 3) $2d^4$ 4) $4f^3$
21. Количество электронов на внешнем энергетическом уровне электронейтрального атома хлора в нормальном состоянии равно
 1) 5 2) 6 3) 7 4) 8
22. Количество электронов на p -подуровне внешнего энергетического уровня электронейтрального атома брома в основном состоянии равно
 1) 4 2) 5 3) 6 4) 7
23. Заряд ядра электронейтральных атомов, описываемых сокращённой электронной формулой $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, равен
 1) 20 2) 25 3) 30 4) 35

24. Количество полностью заполненных энергетических подуровней в электронейтральном невозбуждённом атоме германия равно ...
.
- 1) 5 2) 6 3) 7 4) 8
25. Количество полностью заполненных энергетических уровней в электронейтральном атоме кальция в основном состоянии равно
- 1) 4 2) 3 3) 2 4) 1
26. Химический элемент, в невозбуждённых электронейтральных атомах которого на энергетическом уровне М содержится 9 электронов, – это
- 1) калий 2) скандий 3) кальций 4) медь
27. Элемент четвёртого периода Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, электронейтральные атомы которого содержат на d-подуровне по три электрона, – это
- 1) Mn 2) V 3) Sc 4) Cr
28. Суммарное количество электронов на s-орбиталях электронейтрального атома магния в основном состоянии равно ...
.
- 1) 2 2) 6 3) 8 4) 12
29. Максимальное количество неспаренных электронов на p-подуровнях атома любого химического элемента в основном состоянии равно
- 1) 3 2) 4 3) 5 4) 6
30. Количество неспаренных электронов в электронейтральном атоме кобальта в нормальном состоянии равно
- 1) 2 2) 3 3) 4 4) 5

31. Порядок размещения электронов на p-подуровнях невозбуждённых атомов химических элементов изображается схемой ...



32. Порядок заполнения электронами орбиталей невозбуждённых атомов кислорода изображается схемой



33. p-Элемент, электронейтральные атомы которого в основном состоянии содержат наибольшее число вакантных орбиталей, – это

- 1) Al 2) Si 3) P 4) S

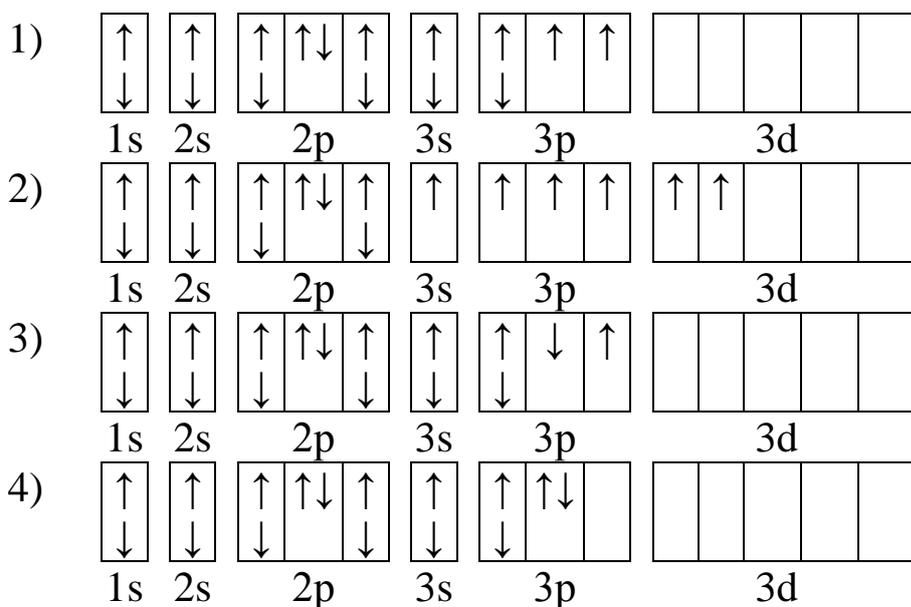
34. Возбуждённое состояние атомов магния описывается сокращённой электронной формулой

- 1) [Ne] 3s² 2) [He] 3s¹3p¹ 3) [Ne] 3s¹3p¹ 4) 3s¹3p¹

35. Суммарный спин электронов электронейтрального невозбуждённого атома марганца равен

- 1) $\frac{1}{2}$ 2) $\frac{3}{2}$ 3) $\frac{5}{2}$ 4) $\frac{7}{2}$

36. Порядок заполнения электронами орбиталей атомов серы в возбуждённом состоянии изображается схемой



37. Суммарный спин электронов электронейтрального невозбуждённого атома германия равен

- 1) $\frac{1}{2}$ 2) 1 3) $\frac{3}{2}$ 4) 2

38. Число заполненных энергетических подуровней во фторид-ионе равно ...

- 1) 1 2) 2 3) 3 4) 4

39. Анионы брома в основном состоянии описываются электронной формулой

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ 2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

40. Катионы цинка в нормальном состоянии описываются электронной формулой

- 1) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 2)$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
 3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 4) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

41. Наибольшее количество электронов имеет

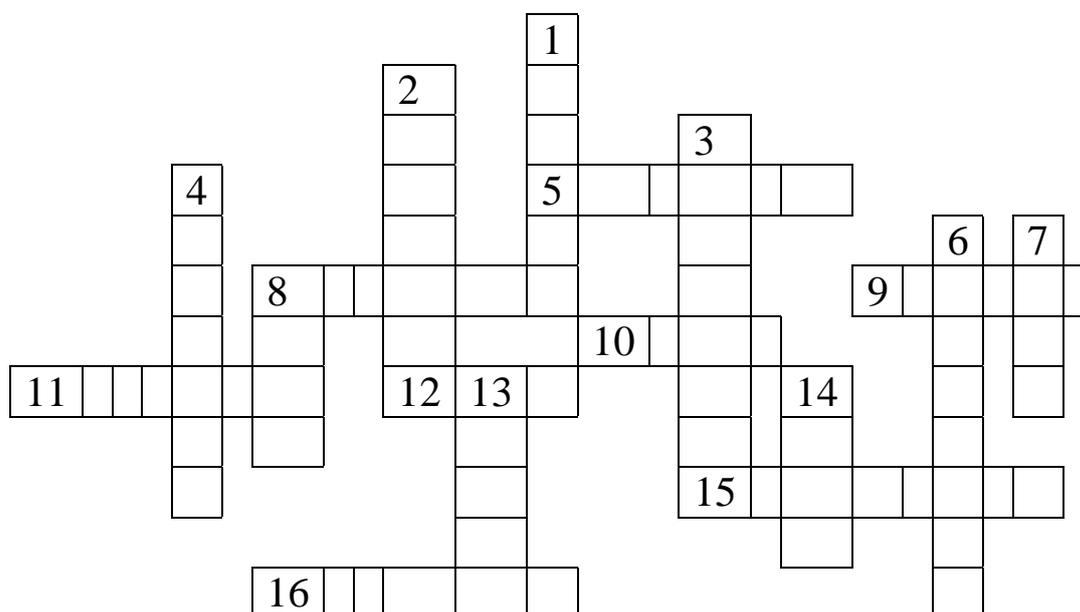
- 1) электронейтральный атом натрия
 2) ион алюминия
 3) ион фтора
 4) электронейтральный атом магния

42. Электронную оболочку электронейтральных невозбуждённых атомов одного из благородных газов имеют ионы
1) Ca^{2+} 2) Cr^{3+} 3) Sn^{2+} 4) Mn^{2+}
43. Частицами, имеющими такую же электронную конфигурацию, как невозбуждённые атомы аргона, являются
1) ионы кальция 2) нейтральные атомы калия
3) нейтральные атомы хлора 4) ионы натрия
44. Количество электронов в анионе серы равно
1) 14 2) 16 3) 18 4) 21
45. Согласно правилу Клечковского
1) в атоме не может быть двух электронов в одинаковых квантовых состояниях
2) $3d$ -подуровень заполняется электронами после $4s$ -подуровня
3) на $2p$ -подуровне не может быть больше двух электронов
4) суммарный спин электронов одного энергетического подуровня атома в основном состоянии максимален
46. Количество нейтронов в атомах изотопов ^1H , D и T соответственно равно
1) 1, 2, 3 2) 2, 3, 4 3) 0, 1, 2 4) 1, 1, 1
47. Количество нейтронов в атомах нуклида ^{52}Cr равно
1) 24 2) 52 3) 28 4) 76
48. Количество нуклонов в атомах нуклида ^{197}Au равно
1) 79 2) 118 3) 197 4) 276
49. Количество протонов в атомах нуклида марганца-55 равно
1) 20 2) 25 3) 80 4) 55
50. На энергетическом подуровне атома, характеризующимся орбитальным квантовым числом, равным двум, максимально может находиться ... электронов.

1) 2 2) 8 3) 10 4) 14

КРОССВОРДЫ

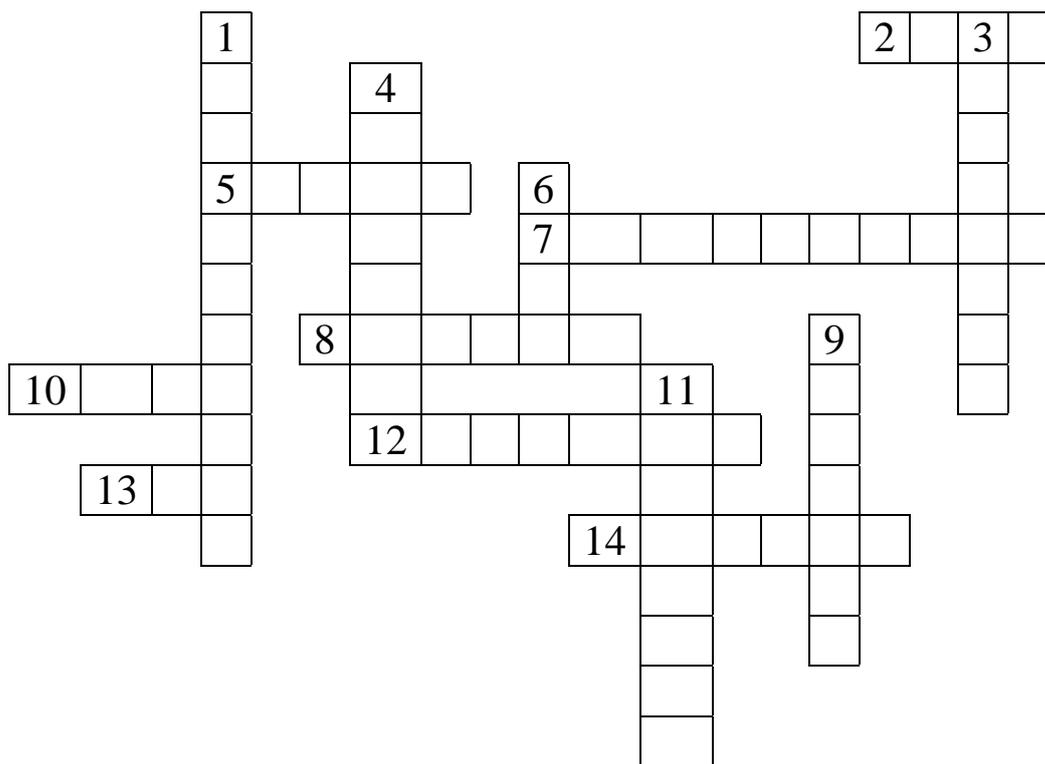
№ 1



По горизонтали: **5.** Химический элемент, в ядре атома которого имеется 11 протонов. **8.** Химический элемент третьего периода с относительной атомной массой 24 а. е. м. **9.** Химический элемент с латинским названием «феррум». **10.** Zn. **11.** Химический элемент второго периода IVA группы. **12.** Химический элемент, в электронейтральном атоме которого имеется 53 электрона. **15.** Mn. **16.** Химический элемент VA группы с относительной атомной массой 31 а. е. м.

По вертикали: **1.** Mg. **2.** Химический элемент третьего периода, в атоме которого на внешнем электронном слое имеется 4 электрона. **3.** Латинское название химического элемента Ag. **4.** Химический элемент первого периода. **6.** Химический элемент IIIA группы, в атоме которого имеется три энергетических уровня. **7.** N. **8.** Cu. **13.** Химический элемент с атомным номером 50. **14.** Химический элемент, в ядре атома которого имеется 16 протонов.

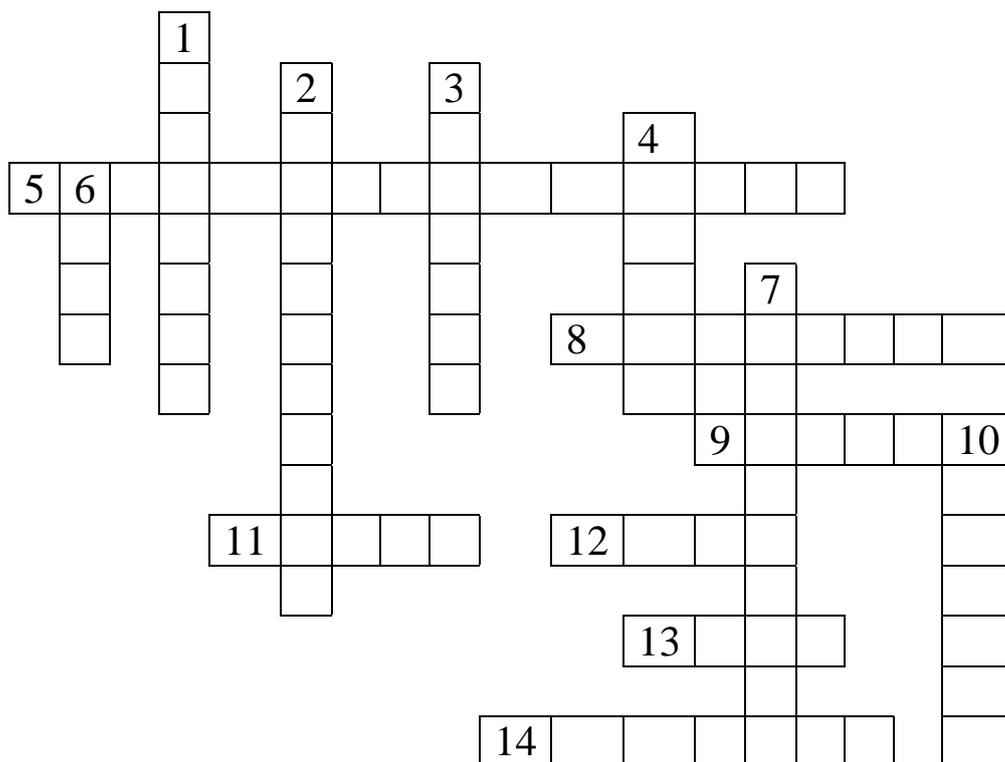
№ 2



По горизонтали: **2.** Частица, которая состоит из ядра и электронов. **5.** Указывает место элемента в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. **7.** Число протонов в ядре атома магния. **8.** Положительно заряженная частица в ядрах атомов химических элементов. **10.** Химический элемент, электронейтральные атомы которого содержат по 17 электронов. **12.** Частица в атомном ядре. **13.** Число энергетических уровней в атоме азота. **14.** Что образует горизонтальная последовательность элементов в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.

По вертикали: **1.** Название модели атома, которая была создана Э. Резерфордом. **3.** Пространство вокруг атомного ядра, где наиболее вероятно нахождение электрона. **4.** Отрицательно заряженная частица в атоме. **6.** Центральная часть атома. **9.** ^{35}Cl и ^{37}Cl . **11.** Наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

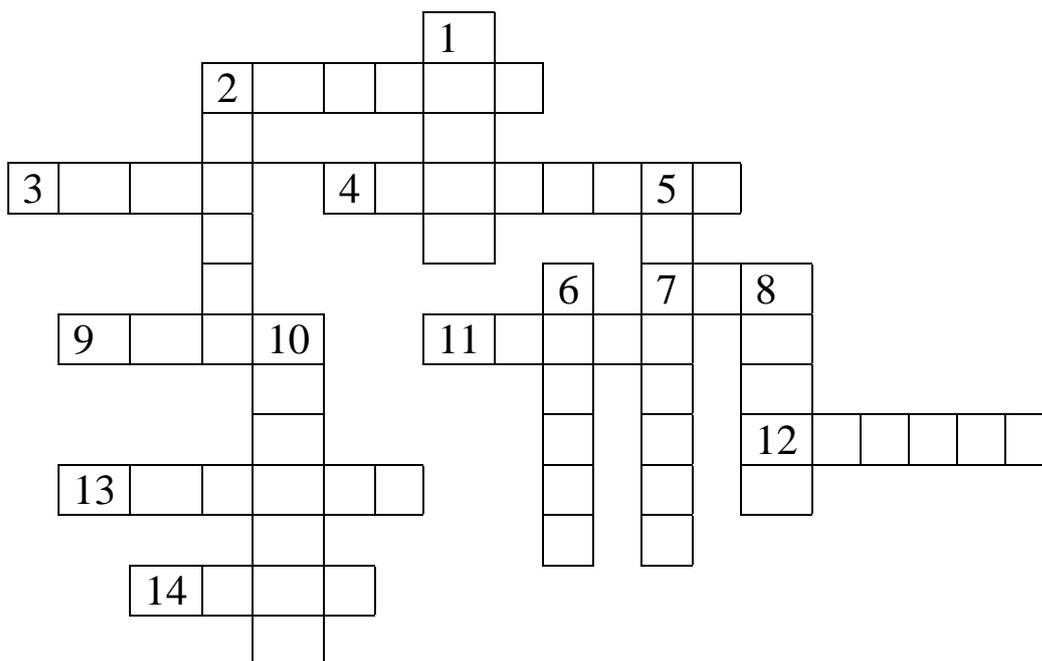
№ 3



По горизонтали: **5.** Самопроизвольное излучение атомами, обусловленное распадом их ядер. **8.** Наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. **9.** Горизонтальный ряд Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. **11.** Швей-царский физик, который в 1925 году установил, что на атомной орбитали может находиться не более двух электронов. **12.** Место локализации нейтронов в атоме. **13.** Учёный, сформулировавший одно из правил распределения электронов в атоме. **14.** Вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

По вертикали: **1.** Пространство вокруг атомного ядра, где заключено около 90 % электронного облака. **2.** Название модели строения атома, предложенной Э. Резерфордом. **3.** Частица атома. **4.** Создатель гипотезы, согласно которой атом подобен положительно заряженной сферической капле, в которую вкраплены отрицательно заряженные частицы. **6.** Система взаимодействующих элементарных частиц. **7.** Историческое название элементов побочных подгрупп Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. **10.** Способность электрона вести себя и как волна, и как частица.

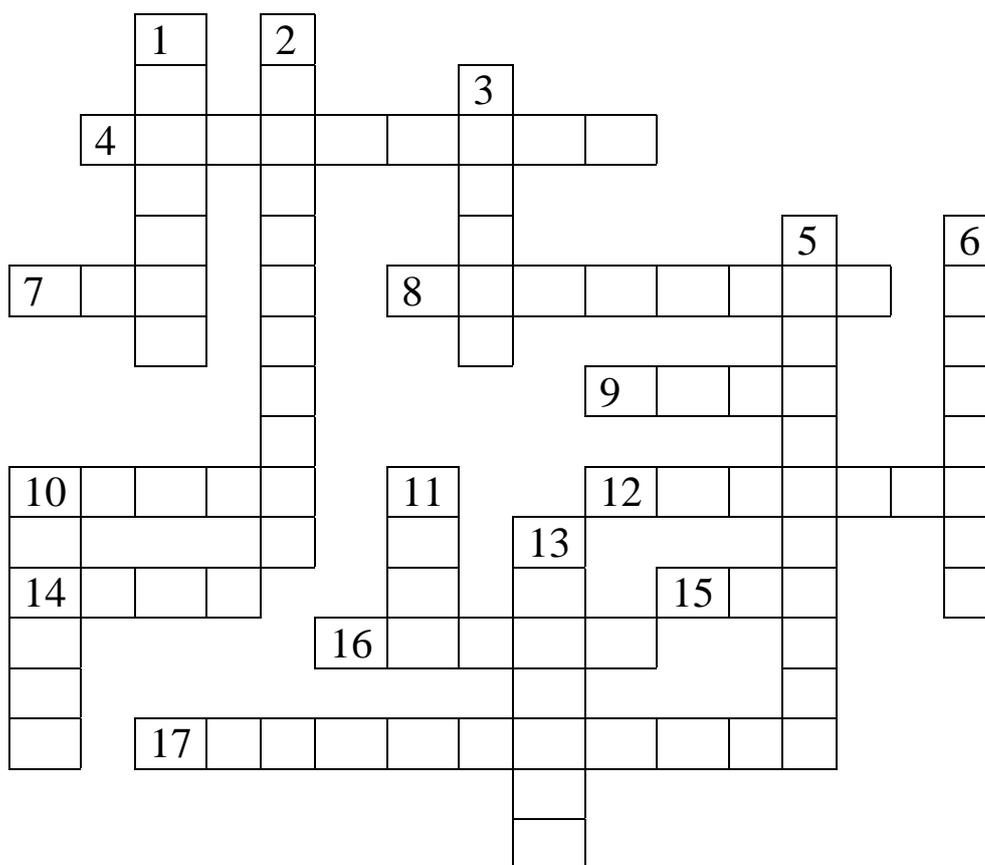
№ 4



По горизонтали: **2.** Его номер совпадает с числом энергетических уровней в атомах химических элементов. **3.** Положительно заряженная часть атома. **4.** Частица, способная проявлять корпускулярно-волновую двойственность. **7.** Учёный, внёсший в планетарную модель атома квантовые представления. **9.** Химический элемент, электронейтральный атом которого содержит 30 электронов. **11.** Учёный, установивший особенность расположения электронов на атомных орбиталях. **12.** Химический элемент IIIБ группы. **13.** Химический элемент, в ядре атома которого содержится 33 протона. **14.** Направление вращения электрона.

По вертикали: **1.** Показывает место элемента в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. **2.** Нуклон. **5.** Пространство вокруг атомного ядра, где наиболее вероятно нахождение электрона. **6.** d-Элемент V группы Периодической системы химических элементов. **8.** Химический элемент, ядра атомов которого имеют заряд +88. **10.** Химический элемент, в ядре атома которого имеется 20 протонов.

№ 5



По горизонтали: **4.** Создатель планетарной модели атома. **7.** Число энергетических уровней в атоме натрия. **8.** Электронейтральная частица. **9.** Направление вращения электрона. **10.** Швейцарский физик. **12.** Электрон как объект микромира. **14.** Значение главного квантового числа для химических элементов первого периода. **15.** Учёный, выдвинувший постулаты о том, что электрон движется вокруг атомного ядра по определённым стационарным орбитам. **16.** Благородный газ. **17.** Форма изображения строения электронных оболочек атомов при помощи квантовых ячеек.

По вертикали: **1.** Характеристика электрона. **2.** Русский учёный, создатель теории распределения электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням. **3.** Создатель одной из первых научных гипотез о строении атома. **5.** Модель, согласно которой атом состоит из ядра и движущихся вокруг него электронов. **6.** Пространство вокруг атомного ядра, где наиболее вероятно нахождение электрона. **10.** Нуклон. **11.** Химический элемент с зарядом ядра

атома +9. **13.** Образован электронами, которые имеют близкие значения энергии.

ОТВЕТЫ НА УПРАЖНЕНИЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. H, He, Li, N.
2. 190 а. е. м., ${}_{76}\text{Os}$.
3. ${}^{79}\text{Br}$: 35 p, 44 n, 35 e; ${}^{81}\text{Br}$: 35 p, 46 n, 35 e.
4. ${}^{203}\text{Tl}$ – 30,79 и ${}^{205}\text{Tl}$ – 69,21 % (по массе).
5. 28,1 а.е.м.
6. См. раздел 5.
7. Na: $n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = 1/2$;
 C: $n = 2, l = 0, 1, m_l = -1, 0, +1, m_s = \pm 1/2$;
 P: $n = 3, l = 0, 1, m_l = -1, 0, +1, m_s = \pm 1/2$;
 Ca: $n = 4, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm 1/2$;
 Se: $n = 4, l = 0, 1, m_l = -1, 0, +1, m_s = \pm 1/2$;
 Ar: $n = 3, l = 0, 1, m_l = -1, 0, +1, m_s = \pm 1/2$.
8. Sr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$.
9. 13 e.
 ${}_{25}\text{Mn } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

1s ↑↓
 $m_l: 0$

2s ↑↓
 $m_l: 0$

2p ↑↓↑↓↑↓
 $m_l: -1 \quad 0 \quad +1$

3s ↑↓
 $m_l: 0$

3p ↑↓↑↓↑
 $m_l: -1 \quad 0 \quad +1$

3d ↑↑↑↑↑
 $m_l: -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$

4s ↑↓
 $m_l: 0$

электронов на энергетическом *s*-подуровне равно 2, на *p*-подуровне – 6, на *d*-подуровне – 10, на *f*-подуровне – 14.

19. а) Те, б) Cr, в) Fe.

20. ${}_{26}\text{Fe}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6$; ${}_{26}\text{Fe}^{3+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$;

${}_{21}\text{Sc}^{3+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^0$; ${}_{4}\text{Be}^{2+} 1s^2 2s^0$;

${}_{15}\text{P}^{3-} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; ${}_{17}\text{Cl}^- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; ${}_{8}\text{O}^{2-} 1s^2 2s^2 2p^6$.

21. а) 5; б) 2; в) 0.

22. а) 1; б) 2; в) 3; г) 6; д) 0; е) 7.

23. В атомах меди и хрома происходит проскок электрона с энергетического 4*s*-подуровня на 3*d*-подуровень с образованием энергетически более выгодных полностью и наполовину заполненных *d*-подуровней: Cu $4s^1 3d^{10}$; Cr $4s^1 3d^5$.

24. S, Sn, W.

ОТВЕТЫ НА ВОПРОСЫ САМОКОНТРОЛЯ

1. См. раздел 1.2.

2. См. раздел 2.

3. См. с. 19.

4. См. с. 22.

5. См. с. 22.

6. г; см. с. 28, 34, 35.

7. См. с. 28.

8. См. раздел 5.

9. а, б, г; см. раздел 5.

10. В соответствии с правилом Клечковского сумма значений главного и побочного квантовых чисел, характеризующих энергетический подуровень, который согласно принципу минимума энергии заполняется раньше, должна быть меньше:

а) 4*p*; б) 7*s*; в) 3*s*; г) 4*s*; д) 3*d*.

11. См. с. 41.

12. См. с. 41.

13. См. с. 33.

14. Правильной является схема **б**, потому что в схеме **а** нарушено правило Хунда, в схеме **г** нарушен принцип Паули, а в схеме **в** нарушен принцип минимума энергии.

ОТВЕТЫ НА ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1.	1.	2.	2.	3.	3.	4.	4.
5.	1.	6.	4.	7.	2.	8.	3.
9.	3.	10.	3.	11.	3.	12.	4.
13.	4.	14.	3.	15.	1.	16.	1.
17.	4.	18.	1.	19.	3.	20.	3.
21.	3.	22.	2.	23.	2.	24.	3.
25.	3.	26.	2.	27.	2.	28.	2.
29.	1.	30.	2.	31.	1.	32.	3.
33.	1.	34.	3.	35.	3.	36.	2.
37.	2.	38.	3.	39.	1.	40.	1.
41.	4.	42.	1.	43.	1.	44.	3.
45.	2.	46.	3.	47.	3.	48.	3.
49.	2.	50.	3.				

ОТВЕТЫ НА КРОССВОРДЫ

№ 1

По горизонтали: 5. Натрий. 8. Магний. 9. Железо. 10. Цинк. 11. Углерод. 12. Иод. 15. Марганец. 16. Фосфор.

По вертикали: 1. Магний. 2. Кремний. 3. Аргентум. 4. Водород. 6. Алюминий. 7. Азот. 8. Медь. 13. Олово. 14. Сера.

№ 2

По горизонтали: 2. Атом. 5. Номер. 7. Двенадцать. 8. Протон. 10. Хлор. 12. Нейтрон. 13. Два. 14. Период.

По вертикали: 1. Планетарная. 3. Орбиталь. 4. Электрон. 6. Ядро. 9. Изотопы. 11. Молекула.

№ 3

По горизонтали: 5. Радиоактивность. 8. Молекула. 9. Период. 11. Паули. 12. Ядро. 13. Хунд. 14. Элемент.

По вертикали: 1. Орбиталь. 2. Планетарная. 3. Нейтрон. 4. Томсон. 6. Атом. 7. Переходные. 10. Дуализм.

№ 4

По горизонтали: 2. Период. 3. Ядро. 4. Электрон. 7. Бор. 9. Цинк. 11. Паули. 12. Иттрий. 13. Мышьяк. 14. Спин.

По вертикали: 1. Номер. 2. Протон. 5. Орбиталь. 6. Дубний. 8. Радий. 10. Кальций.

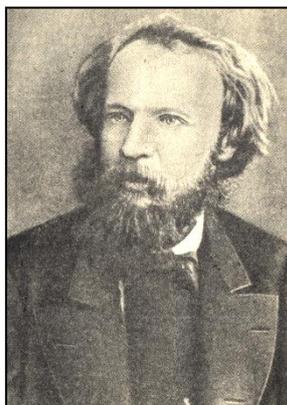
№ 5

По горизонтали: 4. Резерфорд. 7. Три. 8. Молекула. 9. Спин. 0. Паули. 12. Частица. 14. Один. 15. Бор. 16. Аргон. 17. Графическая.

По вертикали: 1. Энергия. 2. Клечковский. 3. Томсон. 5. Планетарная. 6. Орбиталь. 10. Протон. 11. Фтор. 13. Уровень.

ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ

(краткий очерк)



Фотопортрет Д. И. Менделеева сделан
в год открытия периодического закона

В истории мировой науки запечатлены имена прославленных учёных, чьи открытия способствовали совершенствованию и прогрессу наших знаний о природе, овладению её тайнами, использованию их на благо человечества. Среди них имя русского учёного Д.И. Менделеева по праву занимает одно из первых мест.

Родился Д.И. Менделеев 8 февраля 1834 г. в г. Тобольске в семье директора гимназии и стал последним, семнадцатым ребёнком.

В родословной, составленной братом Д.И. Менделеева Павлом Ивановичем, записано: «Фамилию давали нередко учителя духовного училища; фамилия Менделеев дана отцу, когда он что-то выменял, как соседний помещик Менделеев менял лошадей и прочее. Учитель по звучию "мену делать" вписал и отца под фамилией Менделеев».

Учился в Тобольской гимназии, затем был принят на отделение естественных наук физико-математического отделения Главного педагогического института в Петербурге. Курс окончил с золотой медалью, однако за годы напряжённых занятий подорвал здоровье. В 1855 г. уехал в Одессу, где преподавал в гимназии при Ришельевском лицее. Благодатный южный климат позволил Менделееву уже в следующем году возвратиться в Петербург.

Защитил магистерскую диссертацию и приступил к чтению лекций по органической химии в Петербургском университете. В 1865 г. защитил докторскую диссертацию, заложившую основы учения о растворах, и занял должность профессора; одновременно в

1863-1872 гг. – профессор Петербургского технологического института.

В 1890 г. покинул университет в знак протеста против притеснения студенчества, из-за конфликта с министром просвещения, который во время студенческих волнений отказался принять от Менделеева петицию студентов.

Несколько лет учёный был консультантом научно-технической лаборатории Морского министерства, в 1892 г. организовал производство изобретённого им бездымного пороха. С 1892 г. – учёный-хранитель Депо образцовых гирь и весов, преобразованного в 1893 г. по его инициативе в Главную палату мер и весов, которую возглавлял до конца своей жизни. Скончался 2 февраля 1907 г.

Научные работы относятся к химии, химической технологии, физике, экономике, сельскому хозяйству, метрологии, географии, метеорологии.

Автор первого русского учебника «Органическая химия» (1861 г.).

Работая над капитальным трудом «Основы химии», совершил (февраль 1869 г.) одно из величайших открытий в истории химии – вывел периодический закон химических элементов. Развил (1869-1871 гг.) идеи периодичности, ввёл понятие о месте химического элемента в периодической системе как совокупности его свойств в сопоставлении со свойствами других элементов. На этой основе исправил значения атомных масс многих химических элементов, предсказал существование, вычислил атомные массы и описал свойства трёх ещё не открытых элементов – «экаалюминия» (открыт в 1875 г. и назван галлием), «экабора» (открыт в 1879 г. и назван скандием) и «экасилиция» (открыт в 1885 г. и назван германием). Затем предсказал существование ещё восьми элементов. В 1900 г. Д. И. Менделеев и У. Рамзай пришли к выводу о необходимости включения в периодическую систему химических элементов особой группы благородных газов.

Исследовал явления изоморфизма, открыл (1860 г.) критическую температуру, сконструировал прибор для определения плотности жидкости – пикнометр, создал (1865-1887 гг.) гидратную теорию растворов и изоморфных смесей, развил идеи о существовании соединений переменного состава, нашёл (1874 г.) общее уравнение состояния идеального газа (*уравнение Менделеева-Клапейрона*).

Выдвинул (1877 г.) гипотезу происхождения нефти из карбидов тяжёлых металлов, предложил принцип дробной перегонки при переработке нефтей, выдвинул (1880 г.) идею подземной газификации углей.

Создал физическую теорию весов, разработал точнейшие методы взвешивания.

Член-корреспондент Петербургской академии наук, член академий наук и научных обществ многих стран. Один из основателей Русского физико-химического общества (1868 г.). В его честь назван химический элемент № 101 – *менделевий*.

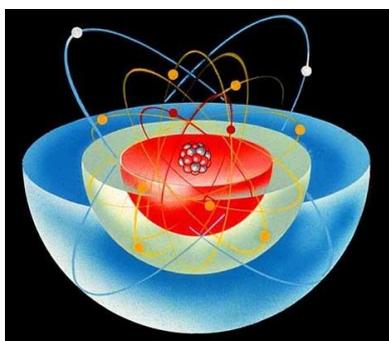
На склоне лет Менделеев писал: *«Из тысяч многих учеников много теперь повсюду видных деятелей, профессоров, администраторов, и, встречая их, всегда слышал, что доброе в них семя полагал, а не простую отбывал повинность»*.

III. ИЛЛЮСТРИРОВАННЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

Лекция 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

Со времён Дальтона... история развития теории атома была триумфальным маршем. Повсюду, где для интерпретации наблюдаемых явлений применялась концепция атома, были получены чёткие объяснения; и, наоборот, успех давал убедительное доказательство существования атома.

Немецко-американский философ
Ганс Райхенбах, 1951 г.



Основоположники «атомистики» - учения о прерывистом строении материи

В течение 25 веков со времён философов (*от греч. philōo – люблю и sophia - мудрость*) – мыслителей Древней Греции Левкиппа, его ученика Демокрита и Эпикура господствовало мнение, что материя состоит из мельчайших неделимых частиц - атомов как первичных частиц мироздания.

Термин «атом» ввёл Левкипп (*по греч. atomos – «не разрезаемый», «неделимая сущность», от a – приставки в значении «не» и tome – «разрезание, (рас)сечение»*).

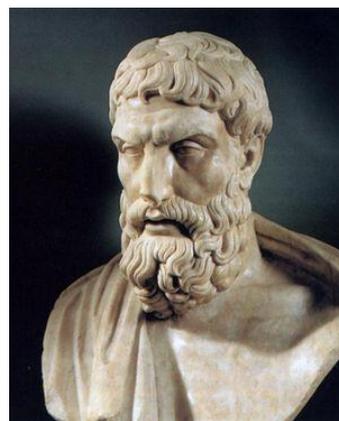
Материя (от mater rerum – мать вещей и materia – вещество) - объективная реальность, существующая вне и независимо от человеческого сознания (или просто материя – это всё, что нас окружает).



Левкипп
500-440 г. до н. э.



Демокрит
470-360 г. до н. э.

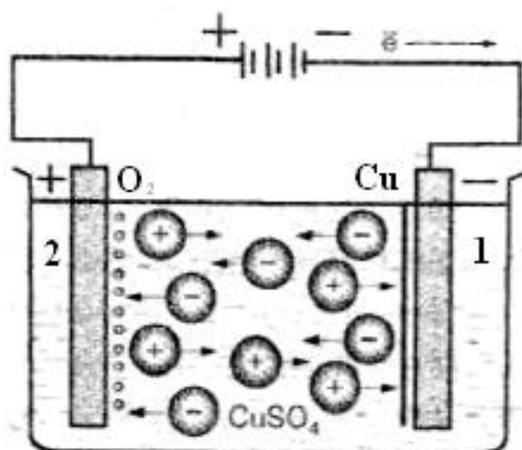


Эпикур
342-270 г. до н. э.

Экспериментальные доказательства сложной структуры атома

1833 г. М. Фарадей – английский химик и физик.

Электролиз – одни частицы вещества движутся к отрицательно заряженному полюсу - катоду, другие к положительно заряженному – аноду; следовательно, эти частицы имеют разные заряды «+» и «-», и их назвали соответственно катионами и анионами (*от греч. $\dot{\iota}\acute{o}\nu$ – идущий*).



1 – катод, 2 – анод

1879 г. У. Крукс – английский химик и физик обнаружил, что от катода, впаянного в стеклянную трубку с сильно разреженным газом ($p \sim 1000$ Па), при высоком напряжении (~ 1500 В) исходят лучи, вызывающие свечение стекла в месте их падения. Лучи были названы **катодными**. Они разогревали тела, вызывали свечение газов и перемещение находящихся на их пути лёгких предметов. Следовательно, их некое материальное начало обладает кинетической

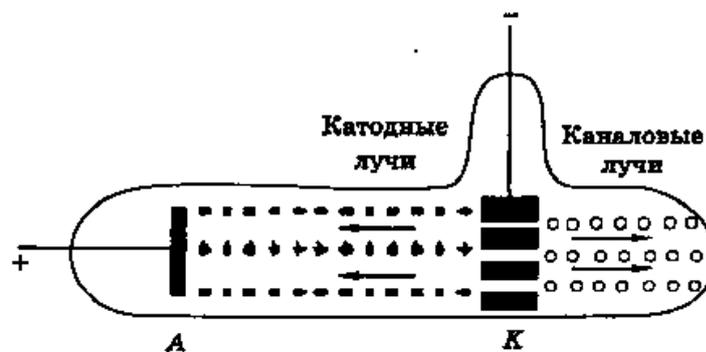
энергией и имеет некоторую массу, но природа этих лучей была непонятна.



Трубка Крукса

1886 г. О. Гольдштейн – немецкий физик.

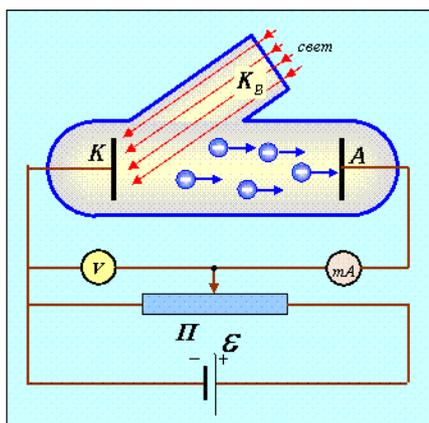
Каналовые лучи – часть из потока положительно заряженных частиц большой скорости, образующихся при тлеющем разряде в результате ионизации газа, пролетает через отверстия (каналы) в катодной трубке, вызывая свечение в закатодной части газоразрядной трубки. Впоследствии частицы, образующие каналовые лучи, стали называть *ионами*.



1887 г. Г. Герц – немецкий физик; 1888 г. А.Г. Столетов – русский физик; 1889 г. Ф. Ленард – немецкий физик.

Фотоэффект – испускание отрицательно заряженных частиц под действием света, падающего на металлическую поверхность.

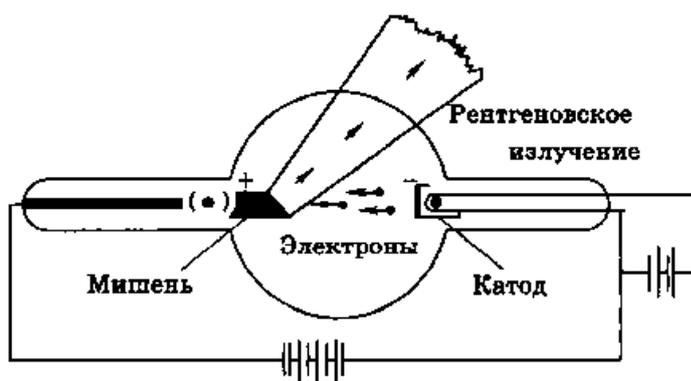
В 1874 г. английский учёный Дж. Дж. Стони высказал гипотезу о существовании электрических частиц в веществах.



Катодная трубка

1895 г. В.К. Рентген – немецкий физик.

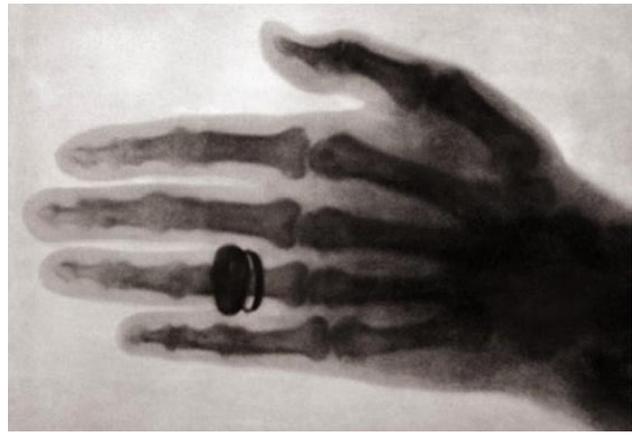
Рентгеновское излучение (рентгеновские лучи) – электромагнитное излучение подобное свету, но с очень высокой частотой (энергией).



Рентгеновская трубка

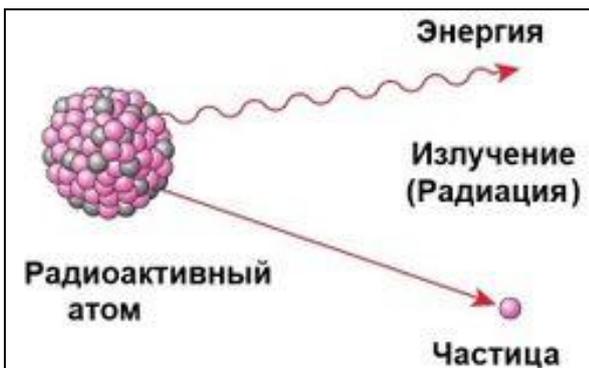


След на фотопластинке от излучения урановой соли



Первый рентгеновский снимок (кисть руки жены Рентгена с кольцом)

1896 г. А. Беккерель – французский физик обнаружил испускание ураном и его соединениями проникающего излучения, названного в последствие **радиоактивностью** (от лат. *radio* – излучаю, *radius* – луч и *activus* – действенный).



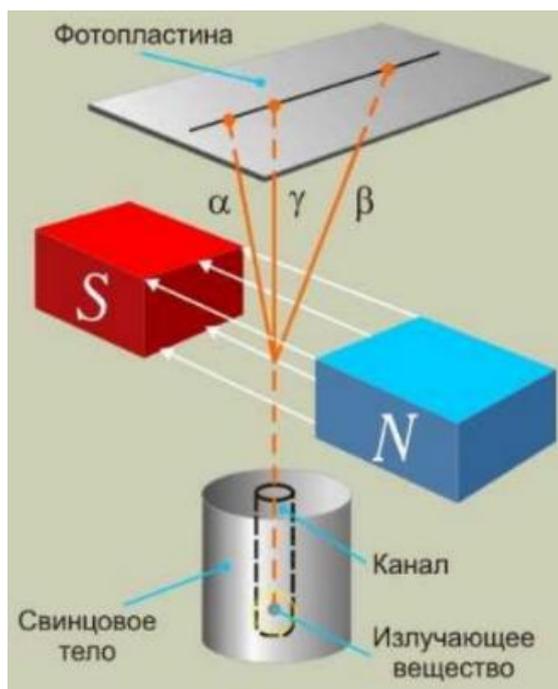
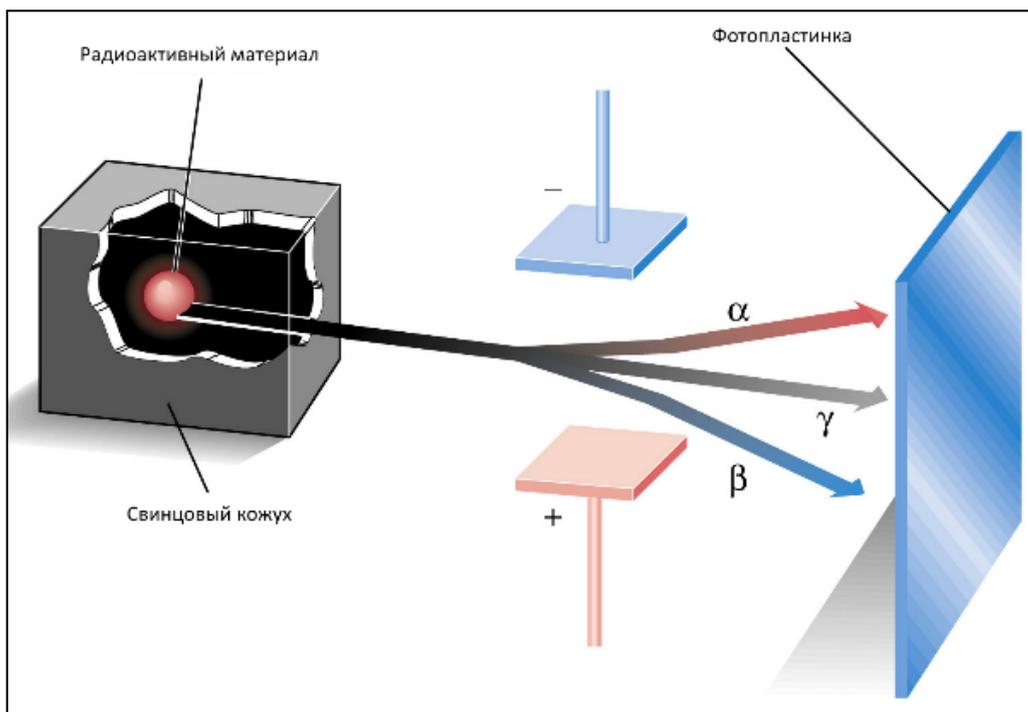
1899 г. Работами Э. Резерфорда – английского физика и ассистентов А. Беккереля П. Кюри и его жены М. Склодовской-Кюри – французских физиков установлена неоднородность радиоактивного излучения, состоящего из **α -** и **β -лучей**; в 1900 г. французский физик П. Вилард установил и третью составляющую излучения – **γ -лучи**.

Супруги Кюри ввели термин «**радиоактивность**».

Альфа-излучение – поток положительно заряженных двукратно ионизированных атомов гелия (**α -частиц**);

бета-излучение – поток электронов;

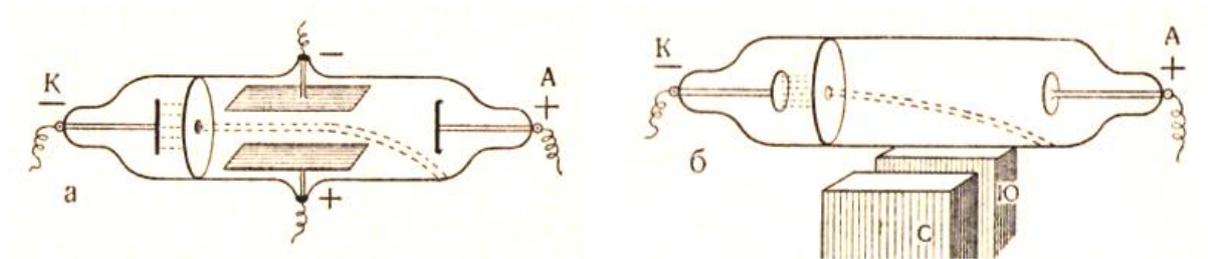
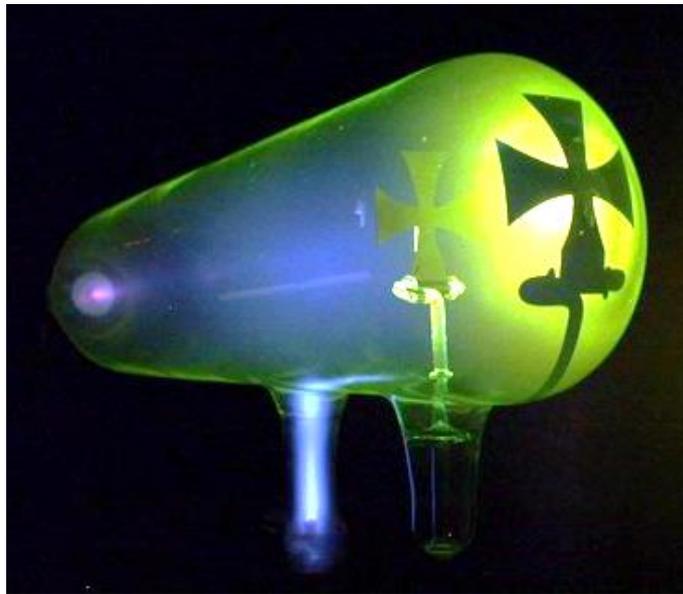
гамма-излучение – коротковолновое электромагнитное излучение.



Действие электрического и магнитного полей на α -, β - и γ -лучей.

В 1897 г., исследуя **катодные лучи** в газоразрядной трубке (при $p \sim 1$ Па и электрическом напряжении до 10 000 В) и наблюдая флуоресцентное свечение стенок трубки, английский физик Дж.Дж. Томсон пришёл к выводу, что это поток отрицательно заряженных (меньше атома) частиц, названных впоследствии электронами.

Термин «электрон» введён в 1891 г. английским физиком Дж. Дж. Стони (по греч. янтарь – *ēlektron*) для обозначения единицы электричества, по аналогии с атомом как единицы вещества.



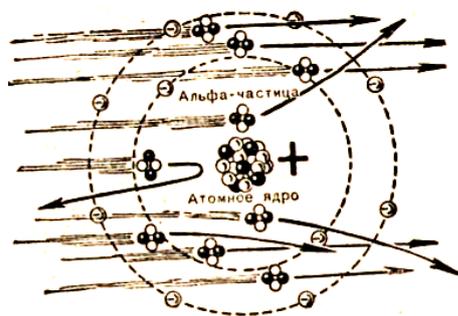
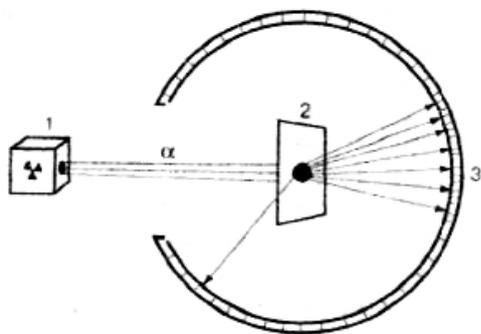
Доказательство природы катодных лучей
(действие электрического и магнитного полей на катодные
лучи)

Таким образом, исследованиями 1833-1990 гг. установлено, что атом делим и состоит из положительно и отрицательно заряженных частиц. Возник вопрос: «**Как устроен атом?**»

Планетарная модель строения атома Резерфорда

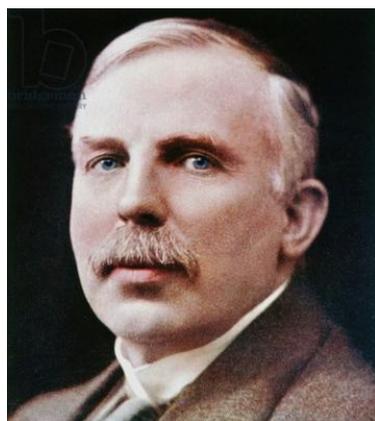
При бомбардировке металлов потоком *альфа*-частиц было обнаружено, что отдельные частицы (~1 из 10 000) не рассеивались, а отбрасывались металлической (золотой) фольгой и летели почти обратно. Как будто *альфа*-частицы встречались с массивными частицами, заряженными положительно. Но так как отброшенных частиц было мало, Резерфорд сделал вывод, что положительно

заряженные частицы, вызывающие отклонение *альфа*-частиц, занимают незначительный объем атома. Эту часть атома назвали ядром.



Опыт Резерфорда по рассеиванию α -частиц атомным ядром

- 1 – источник потока α -лучей;
- 2 – золотая фольга;
- 3 – флуоресцирующий экран покрыт ZnS, дающим сцинтилляции (световые вспышки)



Эрнест Резерфорд (1871-1937) – британский физик

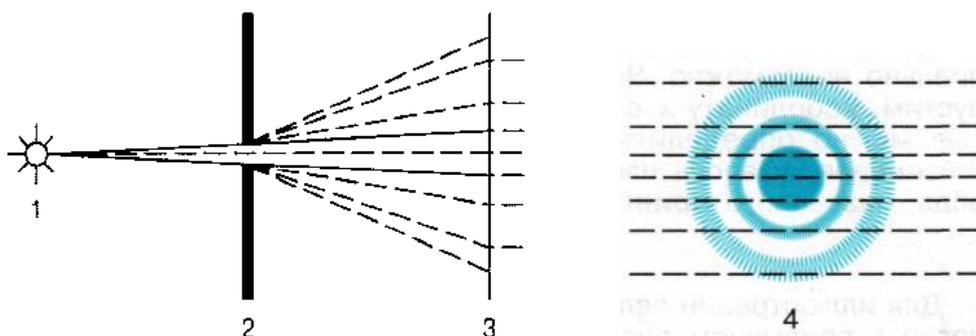
«Я знаю, как он (атом) выглядит»

... гипотезы должны служить только для объяснения свойств вещей, а не для предсказания этих свойств, за исключением тех случаев, когда они могут оказаться полезными при эксперименте.

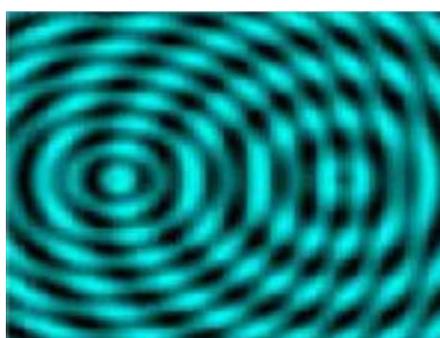
Исаак Ньютон, 1689 г.

Электрон как частица имеет *массу* и *заряд*, как волна – подвергается *дифракции* и *интерференции*.

Дифракция (*от лат. diffractus – разломанный*) – отклонение волн от законов геометрической оптики, огибание препятствий.



Интерференция (*от лат. inter – взаимно и ferio – ударяю*) – сложение волн – увеличение или ослабление амплитуды результирующей волны.



Строение атома и поведение в нём электронов описывается законами квантовой (*волновой*) механики – науки о строении и свойствах элементарных частиц, атомных ядер, атомов и молекул.

Квантовая механика изучает состояние и движение объектов микромира, базируясь на сложном математическом аппарате и понятиях, многие из которых не имеют аналогий в макромире, описываемых классической механикой Ньютона.

Квант энергии (*от лат. quantum – сколько*) – наименьшее возможное количество энергии.

Электронная оболочка атома – пространство, в котором движутся электроны вокруг атомного ядра.

Электроны в электронной оболочке атома с примерно равной энергией образуют **электронные слои**, которые в квантовой механике называются **энергетическими уровнями** и которые подразделяются на подуровни, состоящие из атомных орбиталей.

Основные положения квантово-механической теории.

1. Электрон имеет двойственную природу: обладает свойствами и частицы (вещества), и электромагнитной волны

(поля) одновременно (корпускулярно-волновой дуализм, Луи де-Бройль, 1924 г.).

2. Положение микрочастицы (электрона) в атоме неопределённо: невозможно одновременно определить и её скорость или импульс $p = mv$, и её положение (координаты) в пространстве. Принцип неопределённости: $\Delta q \Delta v \geq h/m$, чем точнее определены координаты частицы (чем меньше Δq), тем менее определённой становится величина её скорости (больше Δv) и наоборот.

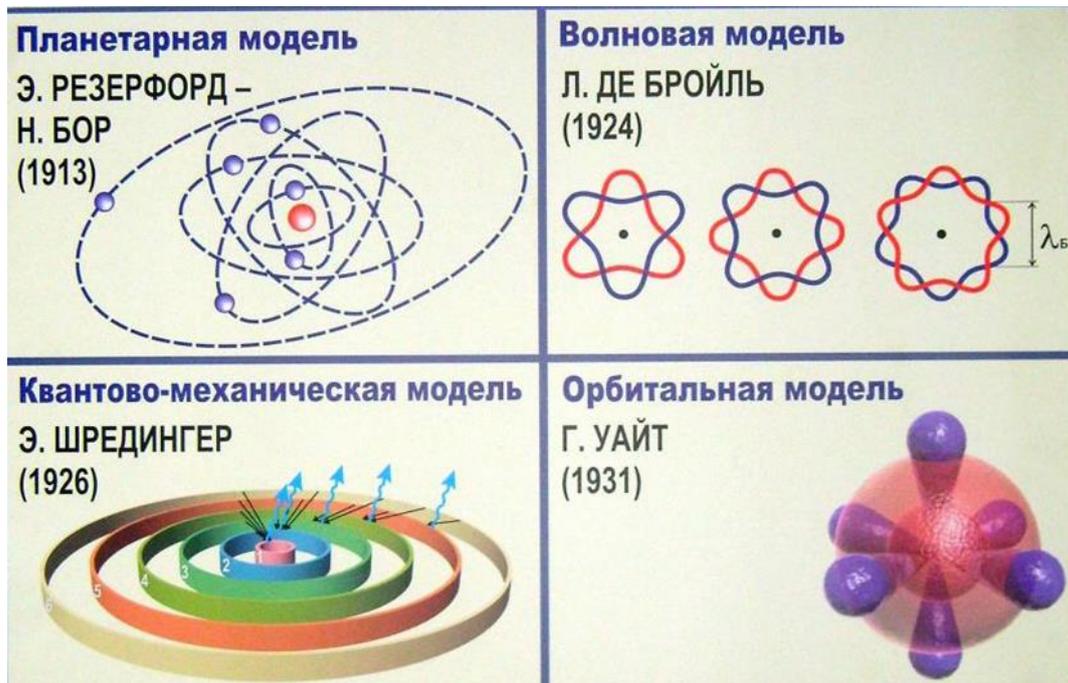
Для макрочастиц величина h/m очень мала, поэтому для них справедливы законы классической механики (скорость и положение частицы могут быть точно определены одновременно).

ИСТОРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ АТОМА



Модель Дж. Дальтона (1805 г.): атом - шарообразная частица; модель Э. Резерфорда (1911 г.) - «планетарная» модель - электроны вращаются вокруг атомного ядра как планеты вокруг Солнца; дополнена Н. Бором в 1913 г. - электроны движутся без потери

энергии; усовершенствована Н. Бором и А. Зоммерфельдом в 1916 г. – движение электронов происходит не по круговым, а эллиптическим орбитам.



Уравнение Шрёдингера

Атомная электронная орбиталь (АО) - область атомного пространства, в которой вероятность пребывания электрона принимается равной 90 %; в одном месте электрон бывает чаще, в другом – реже, но не падает на ядро.

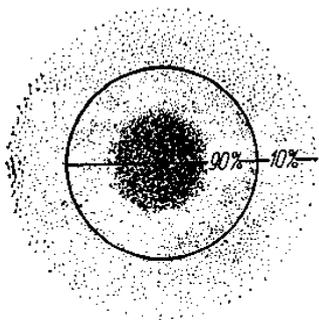
АО характеризуется энергией, формой, ориентацией в пространстве, симметрией.

Орбиталь ≠ **орбите** (траектории) движения электрона вокруг атомного ядра.

Орбиталь – понятие математическое, его смысл вытекает из волнового уравнения Шрёдингера (1926 г.), которое связывает волновую функцию с потенциальной (E_n) и полной энергией электрона (E).

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - E_n) \psi = 0$$

(h – постоянная Планка),



точное решение которого возможно только для одноэлектронных частиц (для атома водорода $\cdot\text{H}$, когда $E_n = e^2/r$, и для молекулярного иона водорода $\text{H}_2^+ \equiv [\text{H}\cdot\text{H}]^+$), для других – вводятся определённые коэффициенты.

Уравнение Шрёдингера определяет вероятность пребывания электрона в той или иной единице объёма атомного пространства, из чего следует, что электронная орбиталь – это не наглядный образ электрона, а изображение вероятности его нахождения в атоме.

Волновые функции электрона, являющиеся решением этого уравнения, содержат безразмерные параметры – квантовые числа.



Э. Шрёдингер (1887-1961) –
австрийский физик

Современная квантово-механическая модель атома (1926 г.) базируется на волновой природе электрона

Атом – наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

Атом (1920 г.) – электронейтральная система, состоящая из взаимодействующих положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, образующих электронную оболочку.

Атом характеризуется *атомным номером, атомной массой, массовым числом.*

Атомное ядро (ядро) состоит из протонов и нейтронов - двух состояний одной частицы – **нуклона** (*от лат. nucleus – ядро, от них – орех*).

Величина заряда атомного ядра – основа *Периодического закона*, определяет *атомный (порядковый) номер* элемента в *Периодической системе*.

Протон - ${}^1_1\text{p}$ (*назван в 1920 г., от греч. protos – первый*), фундаментальная (элементарная) частица с массой покоя $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг (1,0073 а. е. м.) и единичным положительным зарядом, равным по величине заряду электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (стабильность 10^{30} - 10^{32} лет).

Нейтрон – ${}^0_1\text{n}$ (*от лат. neutron – ни тот, ни другой*) - 1,0087 а. е. м., нейтрален (*открыт в 1932 г.*).



Число протонов Z , определяющее заряд ядра, равно числу электронов в нейтральном атоме и номеру химического элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева.

$$N_{\text{порядковый}} = Z = N ({}^1_1\text{p}) = N (\text{e}^-)$$

Массовое число – сумма числа протонов и нейтронов (нуклонов) в атомных ядрах элементов:

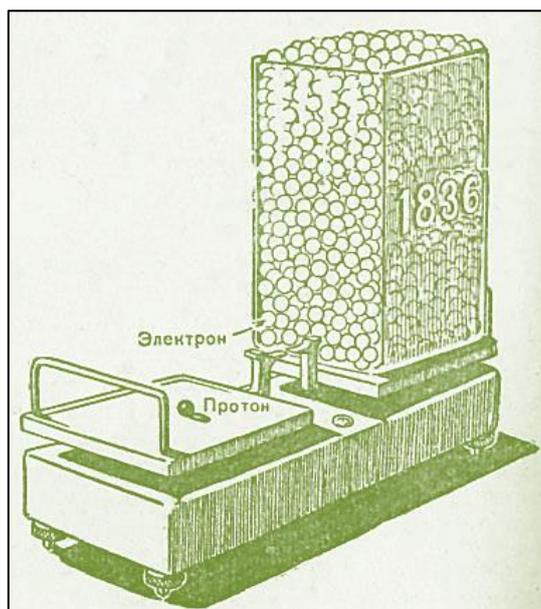
$$A = N ({}^1_1\text{p}) + N ({}^0_1\text{n}), A \approx A_r.$$

Число нейтронов N равно разности между массовым числом A и числом протонов - атомным номером элемента:

$$N ({}^0_1\text{n}) = A - N ({}^1_1\text{p}) = A - Z.$$

Изотопы (от *isos – равный, topos – место*) – разновидности атомов одного химического элемента с разным числом нейтронов, а следовательно, и разными массовыми числами. Кислород-16 или ${}^{16}\text{O}$.

Электрон (e или e^-) – устойчивая элементарная частица с массой покоя в ~ 1836 раз меньше массы протона – $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, и отрицательным элементарным электрическим зарядом -1 ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).



Соотношение масс протона и электрона

Химические частицы (частицы) – суммарное название атомов, молекул, ионов, радикалов, ион-радикалов.

Квантовые числа - система из четырёх безразмерных параметров, используемая для описания дискретных состояний (свойств) электронов в атомах и молекулах.

Главное квантовое число - n:

- характеризует энергетический уровень атома;
- определяет среднее расстояние электрона от атомного ядра, т. е. размер электронного облака;
- принимает целочисленные значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ... ∞, которые соответствуют номеру энергетического уровня К L M N O P Q.
- определяет номер энергетического уровня, а также число его подуровней.

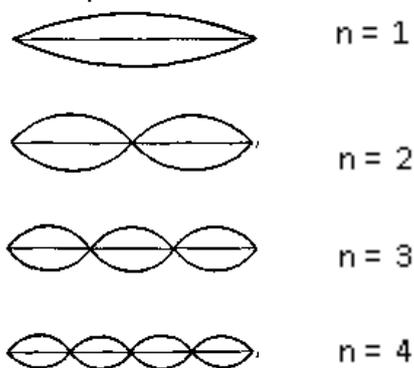
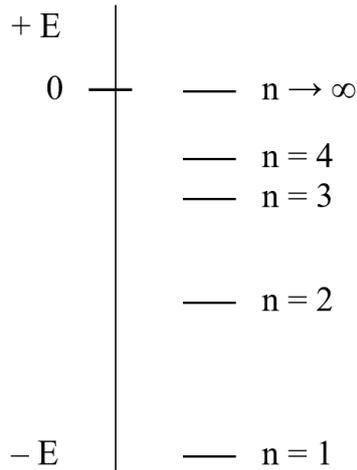
Главному квантовому числу соответствует номер периода в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева.

Энергетические уровни

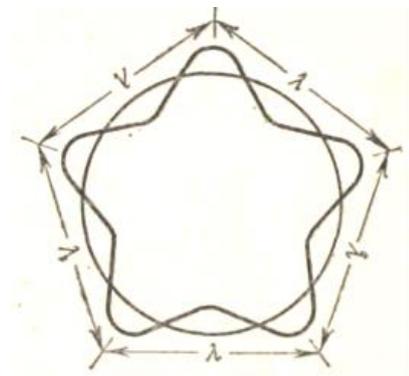
$$E_1 < E_2 < E_3 < \dots < E_\infty;$$

$$r_1 < r_2 < r_3 < \dots < r_\infty.$$

$$E = \frac{q_- \cdot q_+}{r^2}$$



а



б

Стоячие одномерные волны (а) в колеблющейся струне гитары и трёхмерная электронная волна (б) в пределах атома при $n = 5$
(дробное число полуволн невозможно)

Орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число - l

- характеризует **энергию энергетического подуровня** в атоме;
- **определяет форму** электронного облака;
- принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$ (количество значений равно n):

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

s p d f, ...

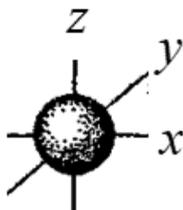
Формы атомных орбиталей

(определены методами квантовой – волновой – механики)

Значения l и m_l определяют подуровень и его структуру – число вырожденных орбиталей (орбиталей с одинаковой энергией), их расположение в декартовой системе координат в пространстве.

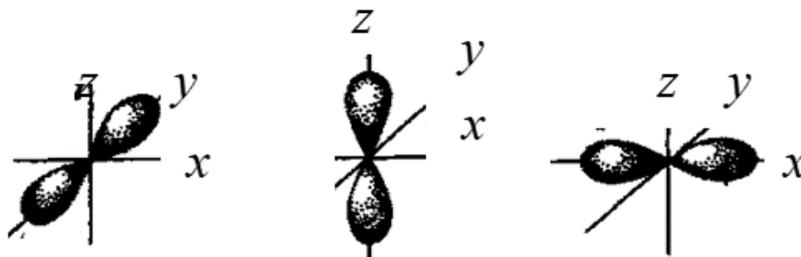
$$l = 0, m_l = 0:$$

s -подуровень - одна s -орбиталь



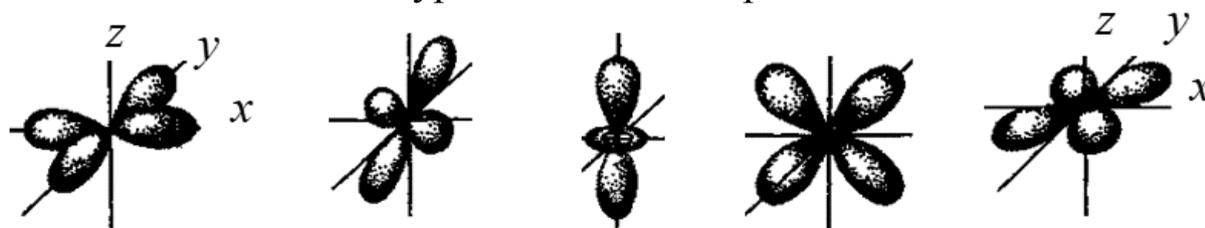
$$l = 0, 1, m_l = -1, 0, +1:$$

p -подуровень - три p -орбитали



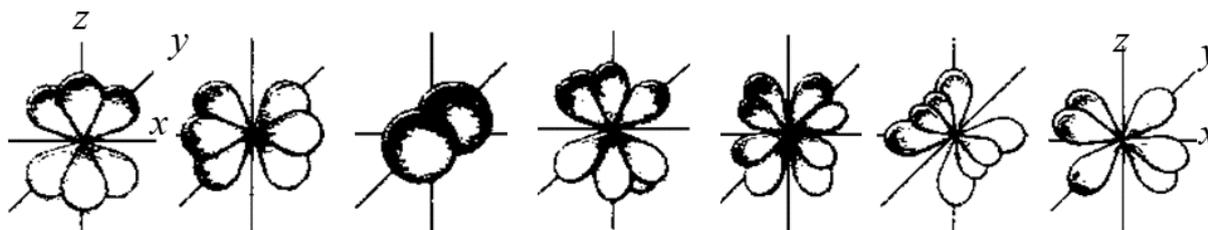
$$l = 0, 1, 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2:$$

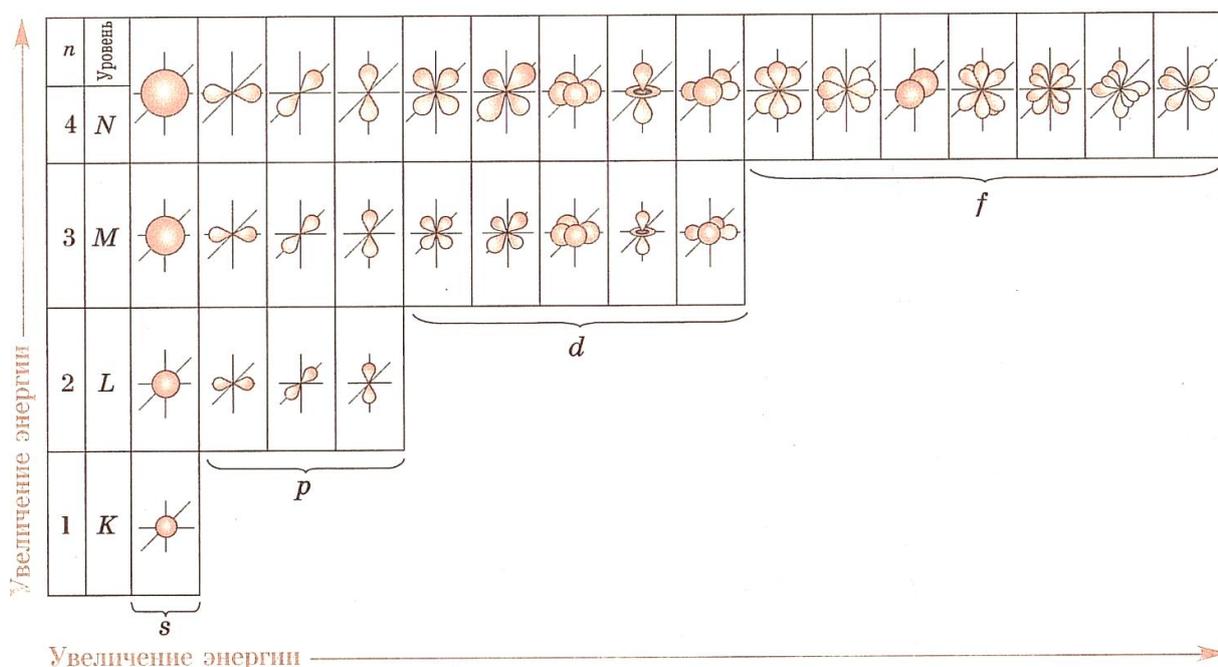
d -подуровень - пять d -орбиталей



$$l = 0, 1, 2, 3, m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3:$$

f -подуровень - семь f -орбиталей

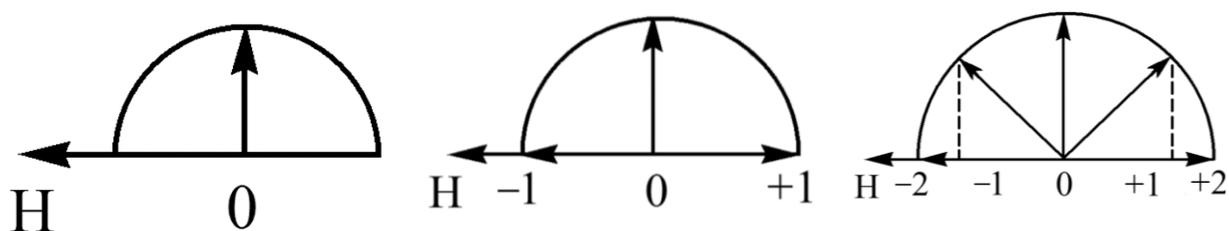




Форма и размер электронных орбиталей атомов элементов

Магнитное квантовое число – m , или m_l

- характеризует энергию электрона в атоме (энергию атомных орбиталей);
- определяет ориентацию электронного облака в пространстве относительно внешней силы;
- выражает проекцию орбитального момента (импульса) электрона, являющегося векторной величиной, на направление магнитного поля, этот вектор может совпадать с направлением поля, иметь противоположное направление, а также занимать промежуточное положение по отношению к внешнему полю;
- показывает число орбиталей на подуровне, орбитали с одинаковой энергией называются *вырожденными*;
- может принимать значения: $-l, \dots, 0, \dots, +l$ (количество значений равно $2l + 1$).



Расщепление энергетических уровней на подуровни

Спиновое квантовое число m_s характеризует спин электрона s

Спиновое квантовое число:

- характеризует собственный момент количества движения (импульса) электрона в атоме (модель в классической физике – вращение электрона как частицы, как бы вокруг своей оси, однако электрон как волна «крутиться волчком» не может);

- может принимать значения $+\frac{1}{2}\hbar$ (\uparrow) или $-\frac{1}{2}\hbar$ (\downarrow), соответствующие двум противоположным направлениям собственного момента электрона ($\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка).

Магнитное спиновое квантовое число выражает проекцию спина на направление магнитного поля.

Спин⁴ – собственный момент количества движения (импульса) электрона (как его масса и заряд); имеет квантовую природу и не связан с перемещением электрона как частицы (аналог орбитального углового момента), при переходе к классической механике обращается в нуль.

На одной атомной орбитали может находиться два электрона с противоположными спинами.

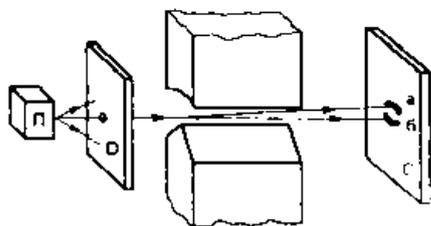
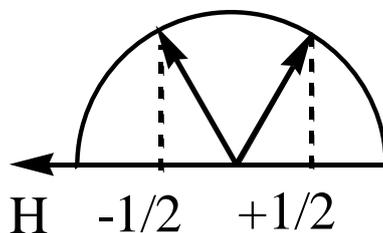
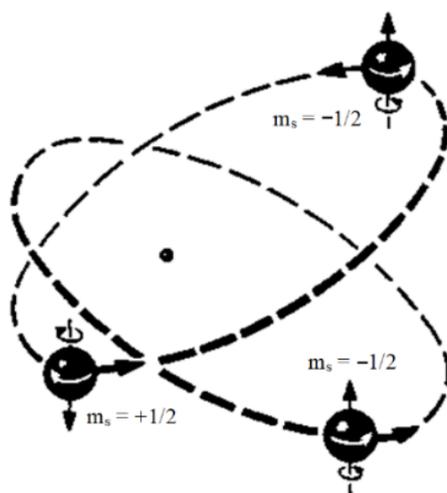


Схема опыта Штерна-Герлаха (1922) (доказательство наличия спина)



Проекция спина на выбранную (магнитную) ось

⁴ Spin – по англ. вращение, веретено



$$v_{e^-} \approx 2000 \text{ км/с}$$

Модель орбитального и собственного движения электронов как частиц в атоме лития - $1s^2 2s^1$

Значения квантовых чисел и максимальное число атомных орбиталей и электронов на энергетических уровнях и подуровнях атомов

Энергетический				Число атомных орбиталей	Максимальное число электронов			
уровень	подуровень				на подуровне	на уровне		
Значение n	Обозначение	Значение l	Обозначение	Значения m_l	на подуровне $-(2l+1)$	на уровне $2(2l+1)$	на уровне $2n^2$	
1	K	0	s	0	1	1	2	
2	L	0	s	0	1	4	2	
		1	p	-1, 0, +1	3		6	8
3	M	0	s	0	1	9	2	
		1	p	-1, 0, +1	3		6	18
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
4	N	0	s	0	1	16	2	
		1	p	-1, 0, +1	3		6	32
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	

Принципы и правила заполнения электронами энергетических уровней, подуровней и орбиталей многоэлектронных атомов

Принцип наименьшей энергии (минимума энергии) - заполнение электронами энергетических уровней и подуровней атома происходит в порядке возрастания энергии.

Принцип – основное исходное положение какой-либо теории («главный закон»).

Правило Клечковского – энергетические уровни и подуровни в атоме (ионе), находящимся в основном (невозбуждённом) состоянии, заселяются электронами в порядке увеличения суммы значений главного и побочного квантовых числе ($n + l$), при равных значениях этой суммы заселение происходит в порядке возрастания значения n .

Например, для $3d$ -орбиталей ($n = 3, l = 2$) сумма ($n + l$) = 5, а для $4s$ -орбиталей ($n = 4, l = 0$) сумма ($n + l$) = 4. Значит, $4s$ -подуровень должен заполняться раньше, чем подуровень $3d$.

Например, для скандия Sc $3d$ - и $4p$ -орбитали имеют одинаковое значение ($n + l$): $3 + 2$ (d) и $4 + 1$ (p). Следовательно, вначале будет заполняться $3d$ -орбиталь, затем $4p$ -орбиталь.

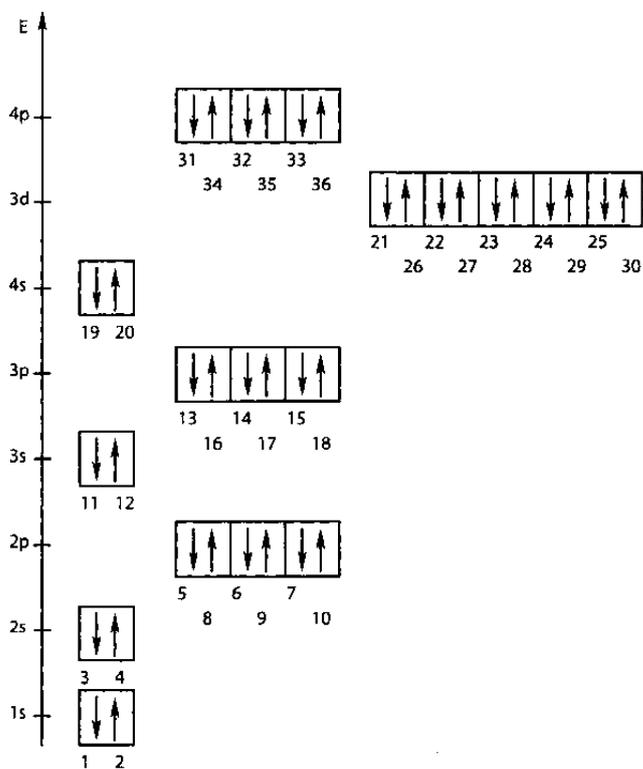
Ряд Клечковского

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

$$E_{ns} < E_{(n-1)d} \approx E_{(n-2)f} < E_{np}$$

Например, при $n = 4$: $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$; при $n = 6$: $E_{6s} < E_{5d^1} < E_{4f} < E_{5d^{2-10}} < E_{6p}$.

Схемы последовательного расположения электронов на энергетических уровнях, подуровнях и орбиталях многоэлектронных атомов



Принцип (запрет) Паули (1925 г.)

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

Максимальное число электронов:

- на атомной орбитали: 1 или 2;
- на энергетическом подуровне: $2(2l + 1)$;
- на энергетическом уровне: $2n^2$.

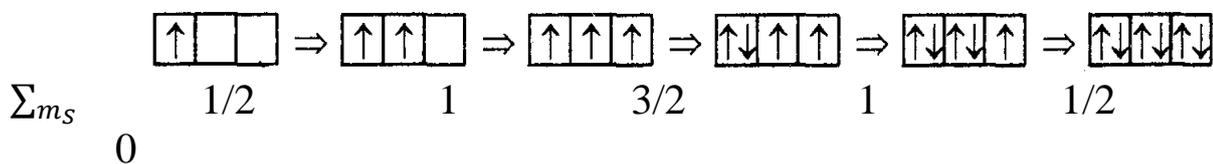
1			2	
следствия				
Максимальное число электронов на подуровне			Максимальное число электронов на уровне	
$N_l = 2(2l+1)$			$N_n = 2n^2$	
s-подуровень	$N_s = 2(2 \cdot 0 + 1) = 2 \bar{e}$	s^2	$n = 1$	$N_1 = 2 \cdot 1^2 = 2 \bar{e}$
p-подуровень	$N_p = 2(2 \cdot 1 + 1) = 6 \bar{e}$	p^6	$n = 2$	$N_2 = 2 \cdot 2^2 = 8 \bar{e}$
d-подуровень	$N_d = 2(2 \cdot 2 + 1) = 10 \bar{e}$	d^{10}	$n = 3$	$N_3 = 2 \cdot 3^2 = 18 \bar{e}$
f-подуровень	$N_f = 2(2 \cdot 3 + 1) = 14 \bar{e}$	f^{14}	$n = 4$	$N_4 = 2 \cdot 4^2 = 32 \bar{e}$

Правило Хунда (Гунда)

В невозбуждённом атоме электроны энергетического подуровня заселяют орбитали с максимальным значением суммарного спина, что соответствует минимальной энергии.

Правило – положение, в котором отображена какая-либо закономерность, постоянное соотношение или последовательность каких-нибудь разрешающих (или запрещающих) действий.

Порядок заселения (заполнения) атомных орбиталей p-подуровня

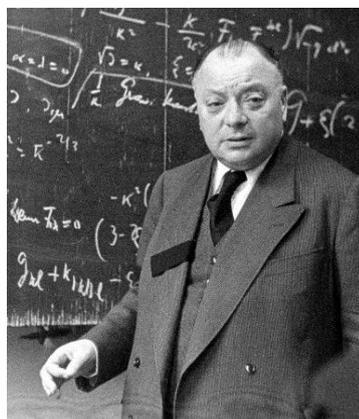


Заселение орбиталей электронами с параллельными спинами

Заселение орбиталей электронами с антипараллельными спинами



В.М. Ключковский



В.Э. Паули



Ф. Хунд

Валентность:

III

V

Составление электронных формул атомов

Номер периода	Символ элемента	Число уровней	Число \bar{e} в атоме	Электронная конфигурация атома	Валентные \bar{e} в нормальном состоянии	Валентные \bar{e} в возбужд. состоянии
1 (n = 1)	${}_1\text{H}$	1 (K)	1	$1s^1$	1	-
1 (n = 1)	${}_2\text{He}$	1 (K)	2	$1s^2$	0	-
2 (n = 2)	Li	2 (K,L)	3	$1s^2 2s^1$	1	1
2 (n = 2)	Be	2 (K,L)	4	$1s^2 2s^2$	0	2
2 (n = 2)	B	2 (K,L)	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	1	3
2 (n = 2)	C	2 (K,L)	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	4
2 (n = 2)	N	2 (K,L)	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	3	-
2 (n = 2)	O	2 (K,L)	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	2	-
2 (n = 2)	F	2 (K,L)	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	1	-
2 (n = 2)	Ne	2 (K,L)	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	0	-
3 (n = 3)	Na	3 (K,L,M)	11	Ne $3s^1$	1	-
3 (n = 3)	Mg	3 (K,L,M)	12	Ne $3s^2$	0	2
3 (n = 3)	Al	3 (K,L,M)	13	Ne $3s^2 3p^1$	1	3
3 (n = 3)	Cl	3 (K,L,M)	17	Ne $3s^2 3p^5$	1	7
3 (n = 3)	Ar	3 (K,L,M)	18	Ne $3s^2 3p^6$	0	-
4 (n = 4)	K	4 (K,L,M,N)	19	Ar $4s^1$	1	-
4 (n = 4)	Ca	4 (K,L,M,N)	20	Ar $4s^2$	0	2
4 (n = 4)	Sc	4 (K,L,M,N)	21	Ar $4s^2 3d^1$	1	3
4 (n = 4)	Cu	4 (K,L,M,N)	29	Ar $4s^1 3d^{10}$	1	2
4 (n = 4)	Ga	4 (K,L,M,N)	31	Ar $3d^{10} 4s^2 4p^1$	1	3

«Проскок» (провал) электрона наблюдается у d-элементов:

Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au и двух электронов у Pd.

Например, для атомов ${}_{24}\text{Cr}$: электронная формула не $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$, а $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.

Электроны:

- внешние – находятся на внешнем (последнем) энергетическом уровне атома; способны участвовать в образовании химической связи;

- внутренние – находятся на внутренних уровнях атома, как правило, не принимают участия в образовании химической связи;

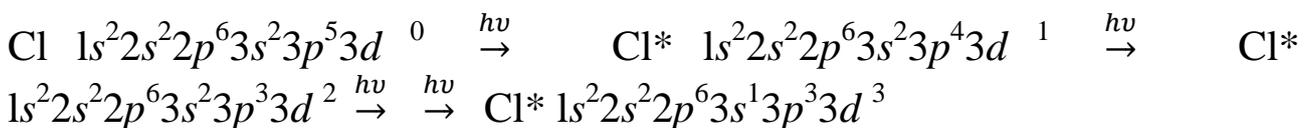
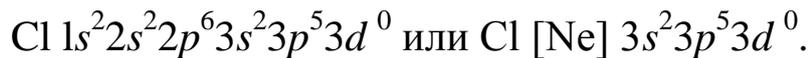
- валентные – находятся на последних энергетических уровнях; имеют максимальную энергию и участвуют в образовании химической связи между атомами в молекулах.

В атомах элементов главных подгрупп (А-групп) валентные электроны находятся на последнем энергетическом уровне, и их число равно номеру группы (исключение атомы кислорода О, фтора F, гелия He, неона Ne, аргона Ar).

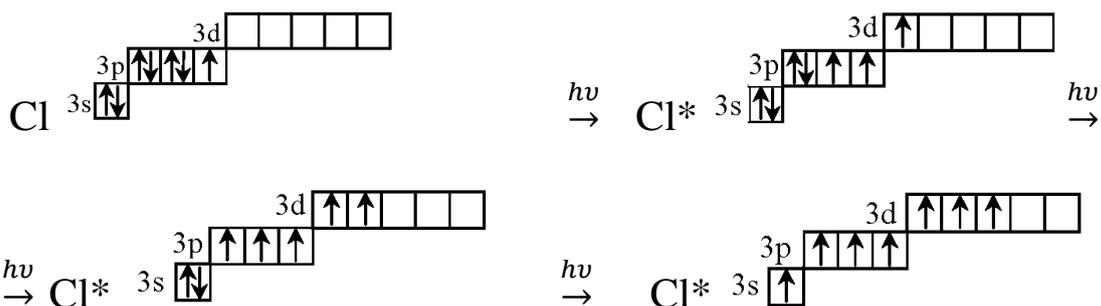
В атомах элементов побочных подгрупп (В-подгрупп) на последнем энергетическом уровне находится не более двух электронов, остальные валентные электроны находятся на предпоследнем энергетическом уровне.

Общее число валентных электронов также, как правило, равно номеру группы. Например, для атома хлора Cl валентные электроны – $2s^2 2p^5$, а для марганца Mn – $4s^2 3d^5$.

Электронная формула атома элемента – запись электронной конфигурации атома, т. е. распределения электронов в атоме по энергетическим (квантовым) уровням и подуровням в основном и возбуждённом состояниях.



Электронно-графическая формула



Лекция 2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Каждый восьмой элемент периодической таблицы в определённом отношении повторяет свойства первого, подобно восьмой ноте октавы в музыке.

Дж. А.Р. Ньюлендс, 1864 г.

Д.И. Менделеев

Периодический закон – фундаментальный закон естествознания, основной закон химии.

Формулировка периодического закона, данная Д.И. Менделеевым: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых или простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от их атомного веса» (1871 г.).

Периодический закон – основополагающий закон природы и фундамент химии элементов.

На основе периодического закона, не имеющего математического выражения, создана периодическая система химических элементов.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ					
ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ					
	Ti = 50	Zr = 90	? = 180.		
	Y = 51	Nb = 94	Ta = 182		
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.		
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4		
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198		
	Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.		
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200		
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?	
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
O = 16	S = 32	Se = 78,4	Te = 128?		
F = 19	Cl = 35	Br = 80	I = 127		



Д.И. Менделеев (1834-1907)
– русский химик,
отец современной химии

Таблица опубликована отдельным изданием 17 февраля
(1 марта по новому стилю) 1869 г.

В 1869 г. было известно 63 химических элемента.

Периодическая система: «Вероятно, это самый компактный и полный значения сгусток знания, когда-либо изобретённый человеком».

Харлоу Шепли – американский астронавт.

Периодическая система – естественная классификация химических элементов и «банк данных» богатейшей информации о свойствах химических элементов, формах их соединений, закономерностях строения электронных конфигураций атомов.

Закон Мозли (1913 г.) - основа физического обоснования Периодического закона, его теоретический фундамент: «Частота характеристического рентгеновского излучения химического элемента и его атомный номер, численно равный заряду ядра его атомов, выраженному в единицах заряда протона, связаны линейной зависимостью».

Мозли пронумеровал химические элементы в периодической системе, оставив пробелы для неизвестных элементов с номерами 43 (технеция), 61 (прометия), 72 (гафния) и 75 (рения).

Современная формулировка Периодического закона Менделеева

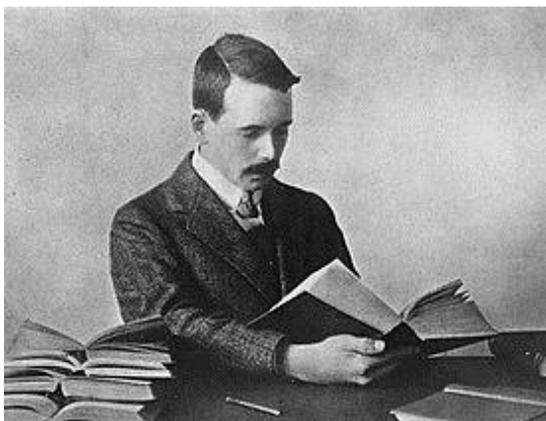
«Свойства химических элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ, находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов».

Физический смысл:

-периодического закона - периодичность повторения внешних электронных конфигураций атомов химических элементов, что обуславливает периодическое изменение свойств элементов при последовательном возрастании их атомного номера;

- порядкового номера химического элемента в ПС – выражение заряда ядра и количества электронов в электронейтральном атоме;

- номера группы в ПС – максимально возможное число валентных электронов (в атомах элементов групп VIIA и VIIB имеется 7 валентных электронов, например в атоме Cl - $3s^23p^5$ и Mn – $3d^54s^2$).



Г. Мозли - английский физик
(1887-1915)

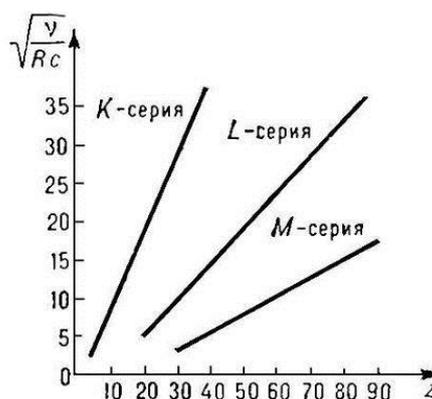


График закона Мозли

Генри Гвин Джефрис Мозли открыл в 1913 г. закон, связывающий частоту спектральных линий характеристического излучения данного элемента с его порядковым номером, который численно равен заряду ядра атома. Ввёл понятие «атомный номер», установил «пробелы» в ряду элементов (№ 43, 61, 72, 75).

Периодическая таблица – это графический «образ» периодической системы химических элементов (периодического закона).

Наиболее распространённая короткая (8-ми клеточная) форма периодической системы состоит из 7 периодов (из них 3 – малые) и 10 рядов, 8А и 8В групп (группа 8В состоит из четырёх триад).

Период	горизонтальная последовательность элементов, начинающаяся со щелочного элемента и заканчивающаяся благородным газом (с максимальным значением главного квантового числа, равного номеру периода).
Группа элементов	вертикальная совокупность элементов, с однотипной электронной конфигурацией и определенными химическими свойствами
А-группы (основная подгруппа)	содержат элементы и малых и больших периодов
В-группы (побочная подгруппа)	содержат элементы только больших периодов
Периодичность	Повторяемость химических и некоторых физических свойств у простых веществ и их соединений при изменении порядкового номера элемента

Короткая (8-ми клеточная) форма периодической системы (таблицы)

период	A I B		A II B		A III B		A IV B		A V B		A VI B		A VII B		A VIII B					
1	периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева												He 2 гелий		<small>СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА</small> <small>НАЗВАНИЕ</small> <small>АТОМНЫЙ НОМЕР</small> 					
2	Li 3 литий		Be 4 бериллий		B 5 бор		C 6 углерод		N 7 азот		O 8 кислород		F 9 фтор		Ne 10 неон					
3	Na 11 натрий		Mg 12 магний		Al 13 алюминий		Si 14 кремний		P 15 фосфор		S 16 сера		Cl 17 хлор		Ar 18 аргон					
4	K 19 калий		Ca 20 кальций		Sc 21 скандий		Ti 22 титан		V 23 ванадий		Cr 24 хром		Mn 25 марганец		Fe 26 железо		Co 27 кобальт		Ni 28 никель	
	Cu 29 медь		Zn 30 цинк		Ga 31 галлий		Ge 32 германий		As 33 мышьяк		Se 34 селен		Br 35 бром		Kr 36 криптон		* в квадратных скобках приведено массовое число наиболее стабильного изотопа			
5	Rb 37 рубидий		Sr 38 стронций		Y 39 иттрий		Zr 40 цирконий		Nb 41 ниобий		Mo 42 молибден		Tc 43 технеций		Ru 44 рутений		Rh 45 родий		Pd 46 палладий	
	Ag 47 серебро		Cd 48 кадмий		In 49 индий		Sn 50 олово		Sb 51 сурьма		Te 52 теллур		I 53 йод		Xe 54 ксенон		A – главные подгруппы B – побочные подгруппы			
6	Cs 55 цезий		Ba 56 барий		La* 57 лантан		Hf 72 гафний		Ta 73 тантал		W 74 вольфрам		Re 75 рений		Os 76 осмий		Ir 77 иридий		Pt 78 платина	
	Au 79 золото		Hg 80 ртуть		Tl 81 таллий		Pb 82 свинец		Bi 83 висмут		Po 84 полоний		At 85 астат		Rn 86 радон		s-элементы p-элементы			
7	Fr 87 франций		Ra 88 радий		Ac** 89 актиний		Rf 104 резерфордий		Db 105 дубний		Sg 106 сигборгий		Bh 107 борий		Hs 108 хассий		Mt 109 мейтнерий		Ds 110 дармштадтий	
	Rg 111 рентгений		Cn 112 коперниций		Nh 113 нихоний		Fl 114 флеровий		Mc 115 московский		Lv 116 лживерий		Ts 117 теннессин		Og 118 оганесон		d-элементы f-элементы			
высшие оксиды																RO ₄				
летучие водородные соед.																HR				
лантаноиды 4f																Ce 58, Pr 59, Nd 60, Pm 61, Sm 62, Eu 63, Gd 64, Tb 65, Dy 66, Ho 67, Er 68, Tm 69, Yb 70, Lu 71				
актиноиды 5f																Th 90, Pa 91, U 92, Np 93, Pu 94, Am 95, Cm 96, Bk 97, Cf 98, Es 99, Fm 100, Md 101, No 102, Lr 103				

Большие периоды представлены в два ряда, образуя главные и побочные подгруппы (группы A и B), лантаниды и актиноиды вынесены под таблицу.

ИЮПАК - Международный союз теоретической и прикладной химии - официально отменил в 1989 г. короткую периодическую таблицу, однако в России ей отдаётся предпочтение.

В честь России, российских учёных и мест в России, где синтезированы химические элементы, названы:

- 44 – Рутений (от лат. названия Руси);
- 101 – Менделевий (Д. И. Менделеев);
- 105 – Дубний (г. Дубна, где находится Международный Объединённый институт ядерных исследований);
- 114 – Флёровий (Г. Н. Флёров);
- 115 – Московий (московская земля, где находится г. Дубна);
- 118 – Оганесон (Ю.Ц. Оганесян).

Георгий Николаевич Флёров и Юрий Цолакович Оганесян родились в Ростове-на-Дону.

Элемент 62 – Самарий назван по минералу самарскиту, получившему название по автору его находки – русского горного инженера В.Е. Самарс-кого-Бышовца.

Полудлинная (18-ти клеточная) форма таблицы периодической системы

Периоды: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7

Группы: IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IIB, IB, IIB

Лантаниды: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Актиниды: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr

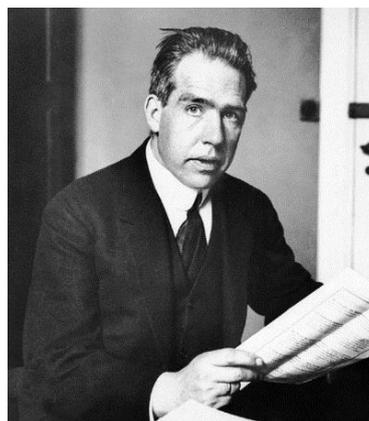
Периоды представлены в один ряд, лантаниды и актиноиды вынесены за рамку периодической таблицы.

Длиннопериодная (32-х клеточная) форма таблицы периодической системы химических элементов

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18



Ю. Томсен (1826-1909) –
датский химик



Н. Бор (1885-1962) –
датский физик

Значение периодического закона Менделеева:

-положил начало современной химии, сделал её единой целостной наукой;

-химия перестала быть описательной дисциплиной, в ней стало возможным научное предвидение.

Периодический закон – первоисточник всех открытий химии XX века и многих – физики.

Он сыграл выдающуюся роль в развитии пограничных с химией естественно-научных дисциплин.

Атом характеризуется в основном поведением и распределением электронов вокруг ядра; это же справедливо и для молекул.

Ч.А. Коулсон, 1951 г.

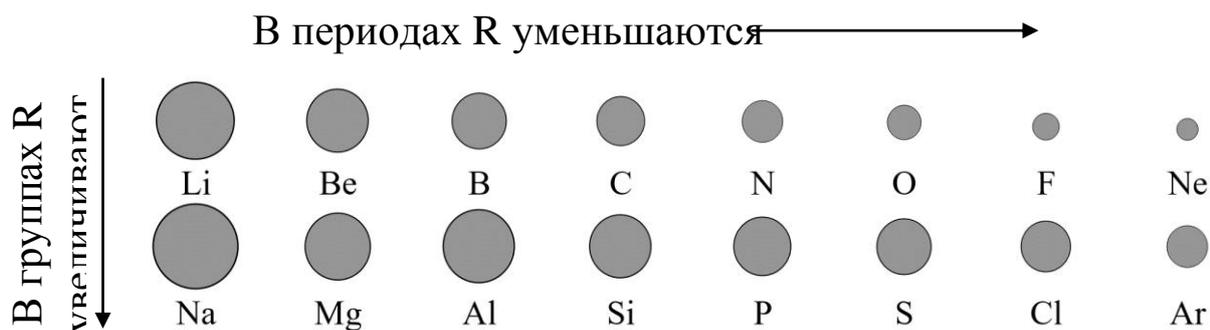
Основные характеристики атомов элементов

Это основа их способности отдавать (подавать) или присоединять (притягивать) электроны при химическом взаимодействии.

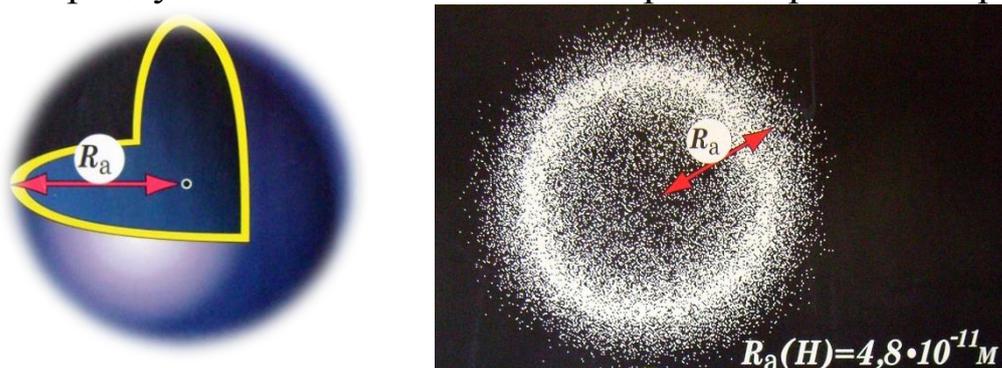
Атомный радиус (R)

Орбитальный атомный радиус – расстояние от центра атома до главного максимума плотности внешнего электронного слоя.

Эффективный атомный радиус – половина межъядерного расстояния между двумя атомами в молекуле простого вещества.



Изменение радиусов атомов элементов второго и третьего периодов.



Радиус атома водорода

Значения атомных радиусов элементов находятся в периодической зависимости от атомного номера элемента. Наиболее значительно атомные радиусы изменяются при появлении электрона на внешнем энергетическом уровне атомов (переход к новому периоду).

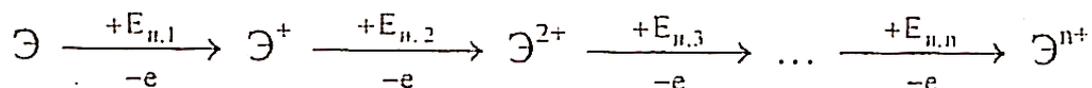
Потенциал ионизации (ионизационный потенциал или энергия ионизации) - энергия, необходимая для удаления электрона из электронейтрального атома с образованием положительно заряженного атома (катиона):

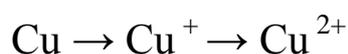


где Э – электронейтральный атом химического элемента;

Э⁺ – положительно заряженный атом;

I₁, или E_{и,1} – первая энергия ионизации, кДж/моль или эВ/атом
(1 эВ = 1,602 · 10⁻¹⁹ Дж).





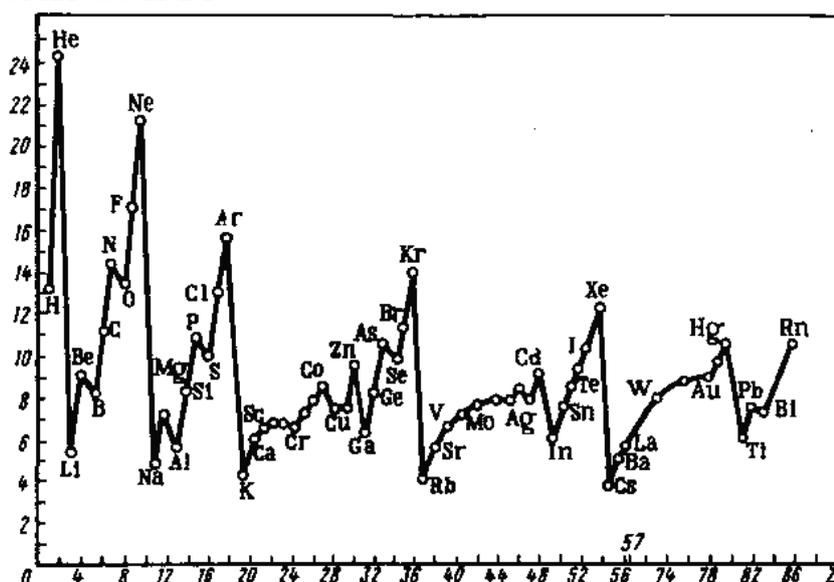
$$E_{и,1} < E_{и,2} < E_{и,3} \dots < E_{и,n}$$

$E_{и} = f(Z_{\text{эфф.}}, r_{\text{ат}}, \text{межэлектронное взаимодействие} - \text{эффект экранирования})$.

Притяжение атомным ядром внешнего электрона ослабляют (экранируют) электроны предвнешнего и др. электронных слоёв за счёт отталкивания одноимённых зарядов.

$E_{и}$ – мера восстановительной способности атомов ($E_{и}$ уменьшается – восстановительные свойства растут).

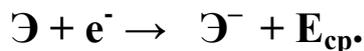
Атомы щелочных элементов – сильнейшие восстановители, особенно атомы Cs и Fr.



Периодическая зависимость значений первых потенциалов ионизации атомов от порядкового номера элементов.

Нейтральные атомы щелочных элементов имеют минимальные значения $E_{и}$ и являются сильнейшими восстановителями, особенно атомы Cs. Этому способствует и их стремление избавиться от единственного электрона и приобрести завершённую электронную оболочку атомов благородных газов.

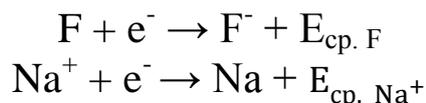
Сродство к электрону - энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к электронейтральному или положительно заряженному атому:



Единица измерения $E_{\text{ср}}$ - кДж/моль или эВ/атом.

$E_{\text{ср}}$ – мера окислительной способности атомов ($E_{\text{ср}}$ увеличивается – окислительные свойства растут).

Атомы галогенов – сильнейшие окислители, особенно атомы Cl и F.



Электроотрицательность - свойство атомов элемента удерживать электроны; величина, характеризующая способность связанного атома притягивать электроны, осуществляющие химическую связь.

$$\text{ЭО} = \frac{E_{\text{и}} + E_{\text{ср}}}{2} \text{ [кДж/моль]}$$

Относительная электроотрицательность [ОЭО , обозначают греческой буквой χ (хи)] атома любого химического элемента определяется относительно электроотрицательности атома лития:

$$\chi(\text{Э}) = \frac{\text{ЭО}_{\text{Э}}}{\text{ЭО}_{\text{Li}}}$$

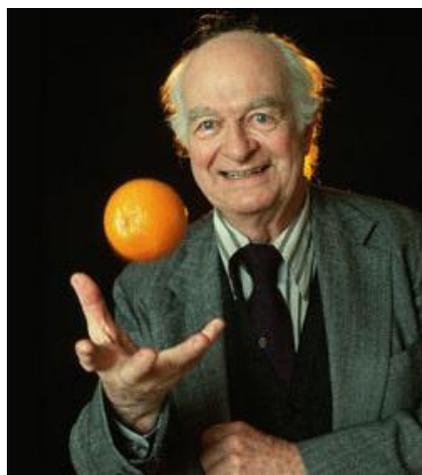
где Э – атом химического элемента.

Чем меньше значение ОЭО атома элемента, тем сильнее выражены его металлические свойства, чем больше – неметаллические свойства.

**Относительная электроотрицательность атомов
химических элементов
(по Л. Полингу)**

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H 2,1									He –
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0			Ne –
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0			Ar –
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9
Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8			Kr –
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2
Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5			Xe –
Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2
Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2			Rn –
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1	* - Лантаниды 1,08 – 1,14 ** - Actиниды 1,00 – 1,20						

s-элементы
 p-элементы
 d-элементы



Л. Полинг (1901-1994) – американский химик,

дважды лауреат Нобелевской премии (по химии и мира)

Классификация элементов		Химическая связь А-В	$\Delta\chi = \chi_B - \chi_A$
$\chi_{Э} < 2$	металлы	ковалентная	$< 0,4$
$\chi_{Э} \approx 2$	амфотерные элементы	ковалентная полярная	0,4-2
$\chi_{Э} > 2$	неметаллы	ионная	> 2

Изменение характеристик атомов и простых веществ химических элементов

в периодах и группах периодической системы

Характеристика	Характер изменения при движении в таблице	
	по периодам слева на право	по группам А сверху вниз
Восстановительные свойства атомов	уменьшаются	увеличиваются
Окислительные свойства атомов	увеличиваются	уменьшаются
Высшая валентность атомов по отношению к кислороду	увеличивается I → VII	постоянна
Валентность атомов по отношению к водороду	увеличивается I → IV ← I	постоянна
Плотность простых веществ	увеличивается I ← IV → VII	в основном увеличивается
Температура плавления и кипения металлов		в основном уменьшается
Температура плавления и кипения неметаллов		в основном увеличивается

Слово «кислота» и «основание» – это функциональные определения, а не этикетки с названиями. Они скорее указывают на что способно вещество, чем что оно собой представляет.

Р. фон Хандлер (1931)

Характер изменения кислотно-основных свойств гидроксидов, гидридов и кислот химических элементов в периодической системе по А-группам и периодам при увеличении порядкового номера.

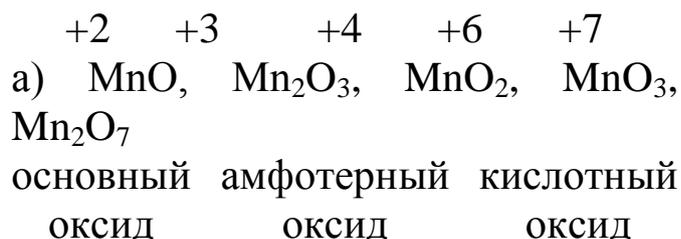


усиление основности ↓	II А-группа Be(OH) ₂ – амфотерный гидроксид Mg(OH) ₂ – основание средней силы Ca(OH) ₂ – сильное основание	усиление кислотности ↓	VI А-группа H ₂ O – амфотерное соединение H ₂ S – слабая кислота H ₂ Se – более сильная кислота
ослабление кислотности ↓	V А-группа HNO ₃ – сильная кислота HPO ₃ – кислота средней силы	усиление кислотности ↓	VII А-группа HF – слабая кислота HCl – сильная кислота HI – очень сильная кислота

	Характер изменения при движении в таблице	
	по периодам слева направо	по группам А сверху вниз
Заряд ядра	увеличивается	увеличивается
Число электронных слоев	<i>не изменяется</i>	увеличивается
Число электронов на внешнем энергетическом уровне	в малых периодах и нечетных рядах больших периодов увеличивается от 1 до 8 в четных рядах больших периодов равно 2*	<i>не изменяется</i>
Радиус атома	<i>уменьшается</i>	увеличивается
Энергия ионизации	увеличивается	<i>уменьшается</i>
Сродство к электрону	увеличивается	<i>уменьшается</i>
Электроотрицательность ЭО	увеличивается	<i>уменьшается</i>
Металличность элемента	<i>ослабевает</i>	усиливается
Неметалличность	усиливается	<i>ослабевает</i>
Окислительная способность	усиливается	<i>ослабевает</i>
Восстановительная способность	<i>ослабевает</i>	усиливается

* Для элементов с «проскоком» электронов (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au) число электронов на внешнем энергетическом уровне равно 1 (у Pd - 0).

Изменение кислотно-основных свойств оксидов (а) и гидроксидов (б) при увеличении степени окисления центральных атомов химических элементов.



б) NaOH – сильное основание

Mg(OH)₂ – основание средней силы

H₃AlO₃ ≡ Al(OH)₃ – амфотерный гидроксид

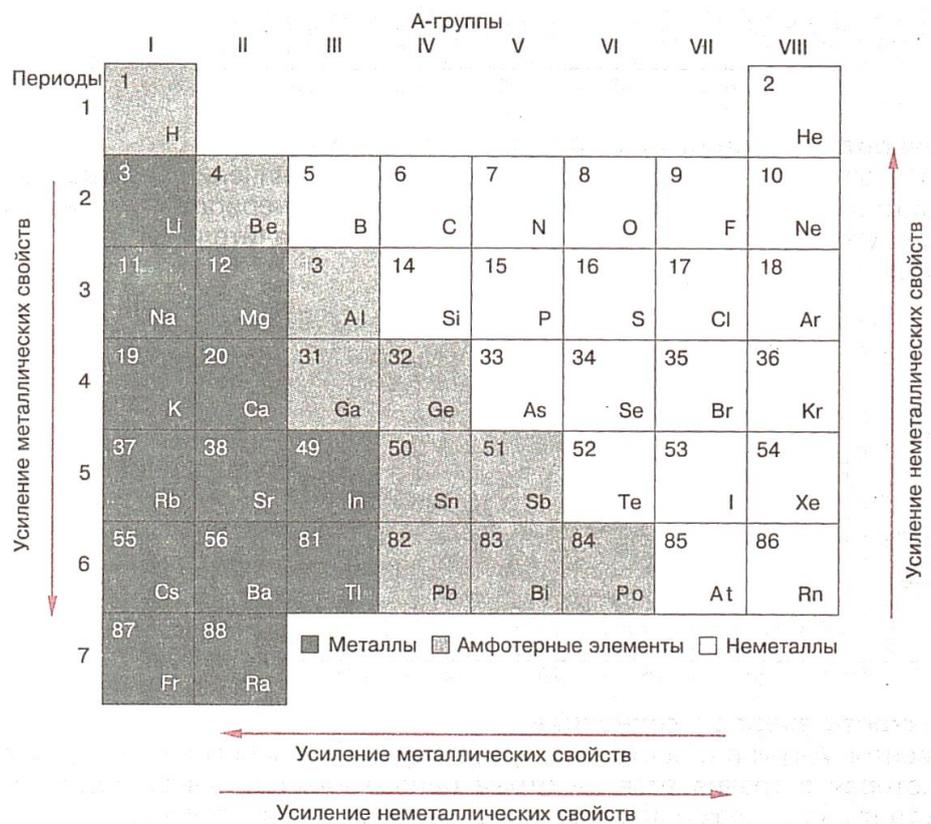
H₄SiO₄ и H₂SiO₃ – очень слабые кислоты

H₃PO₄ и HPO₃ – кислоты средней силы

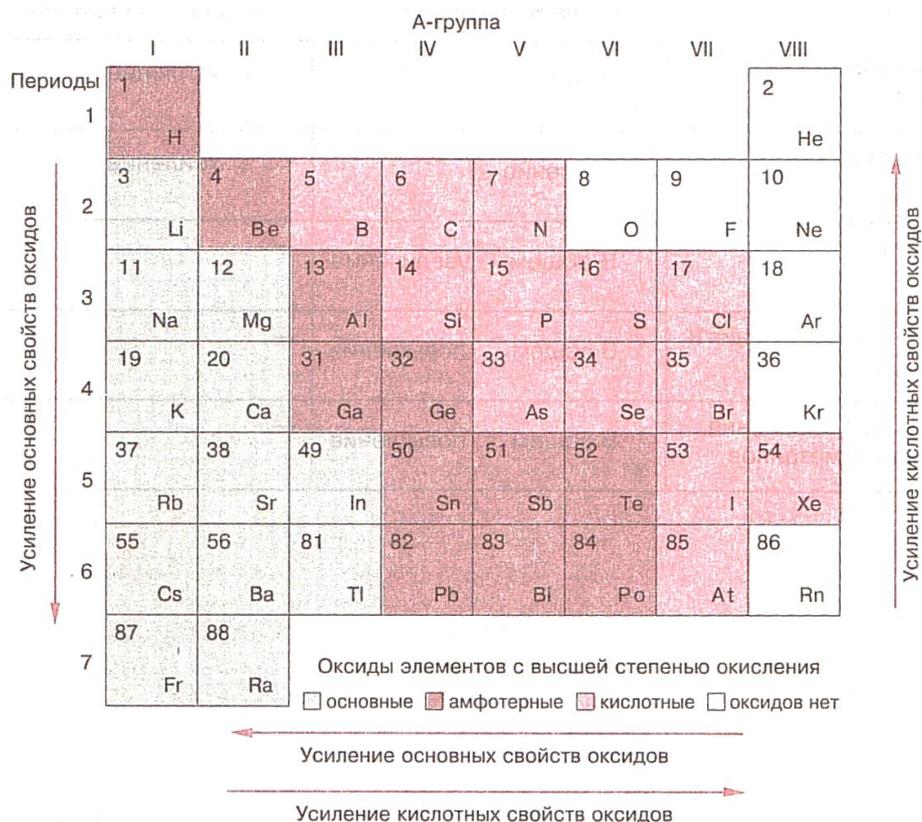
H₂SO₄ – сильная кислота

HClO₄ – очень сильная кислота

Изменение металлических и неметаллических свойств элементов



Изменение свойств оксидов



Химические свойства элементов определяют: заряд ядра атома (Z), число электронных слоев, количество валентных электронов, радиус атома, энергии ионизации и сродства к электрону, электроотрицательность и, как итог, «металличность» и «неметалличность».

Энергия ионизации (I)	Энергия, необходимая для полного удаления электрона из нейтрального атома $\text{Э}^0 - \bar{e} \rightarrow \text{Э}^+$
Сродство к электрону (E)	Энергия, выделяемая или поглощаемая при присоединении электрона к нейтральному атому $\text{Э}^0 + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$
Электроотрицательность (ЭО)	По Полингу – способность атома в молекуле или сложном ионе притягивать к себе электроны, участвующие в образовании связи
«Металличность» и «неметалличность»	Чем больше значение ЭО, тем сильнее элемент проявляет неметаллические свойства
Смещение электронов	Происходит при химическом взаимодействии от атомов с меньшей ЭО к атому с большей ЭО

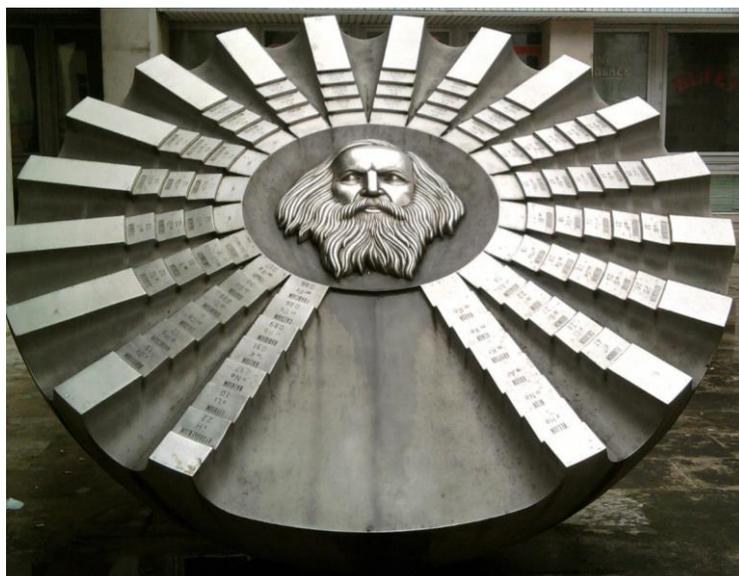


На стене здания Всероссийского НИИ метрологии имени Д.И. Менделеева в Санкт-Петербурге (где с 1892 г. Д.И. Менделеев работал учёным хранителем Депо образцовых мер и весов) размещено мозаичное панно Периодической системы элементов.

В 1932 году рядом со зданием был установлен памятник великому русскому химику.

Памятник Дмитрию Ивановичу Менделееву у здания химического факультета Словацкого технологического университета в Братиславе в виде одной из более 500 вариантов периодической системы химических элементов

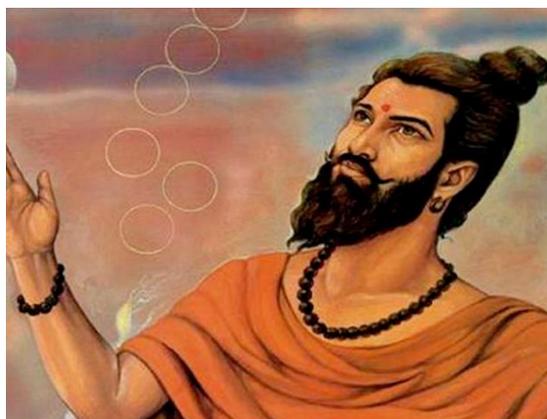




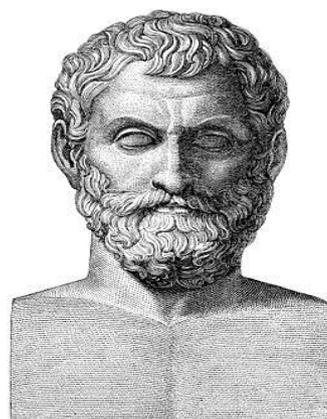
Лекция 3. ПРЕДЫСТОРИЯ, ИСТОРИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ. МИРОВОЗЗРЕНЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Предпосылки возникновения и первые попытки классификации химических элементов

Первые высказывания об атомах

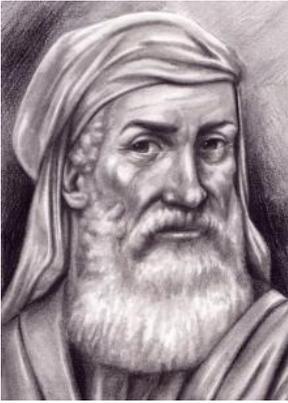


Индусский философ Канада
(X в. до н.э.)

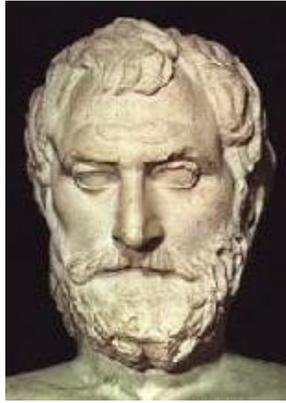


Фалес (VII-VI вв. до н. э.):
«первооснова» вода

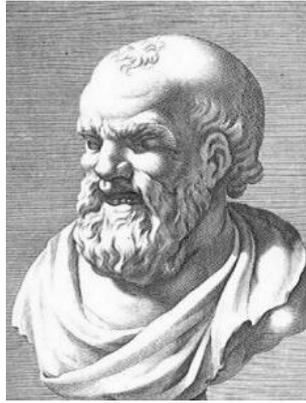
Древнегреческие философы



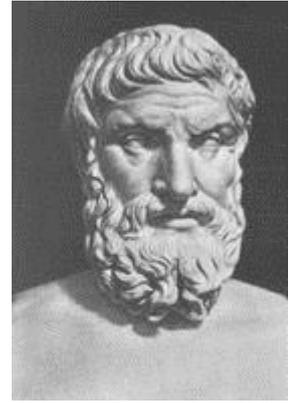
Эмпедокл
(V в. до н. э.):
огонь - воздух
– вода – земля



Левкипп
(V в. до н. э.)



Демокрит
(V-IV вв. до н.
э.) – термин
«Атом»



Эпикур
(IV-III вв. до н.
э.)

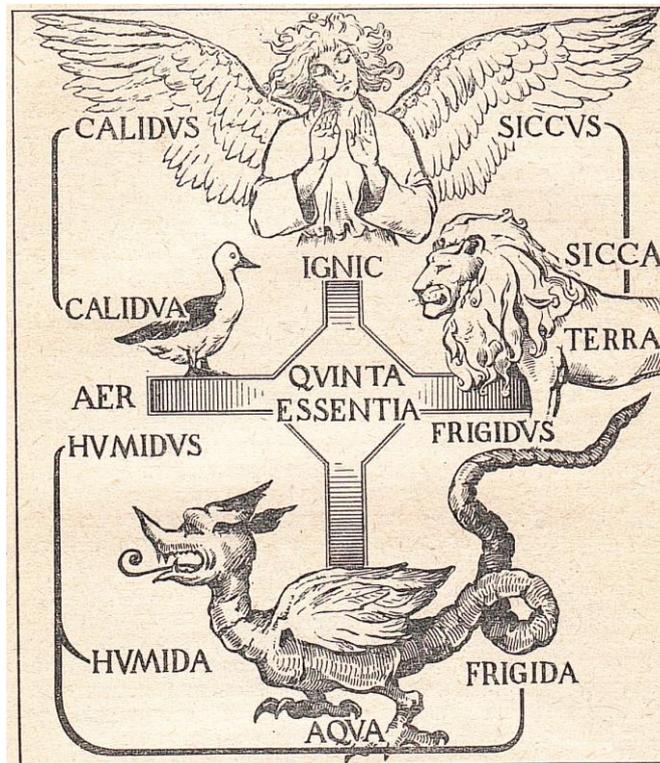
Атомистическая гипотеза

Л (эль), М (эм), Н (эн) = элемент –
простейший, первоначальный, основной.

Система «философских элементов» Аристотеля
(пятая сущность - первичная материя)



Аристотель (IV в. до н. э.) –
древнегреческий философ



- XIII-XIV вв. Появление сторонников атомизма
XVII в. Иоганн Шперлинг «Наставления физики» –
возврат к учению Демокрита и Эпикура
XVIII в. М.В. Ломоносов: элементы (атомы), корпускулы
(молекулы)
Конец XVIII в. – начались попытки классификации 30
известных химических элементов

Французский химик Лавуазье разделил элементы
(простые вещества) на металлы и неметаллы



Антуан Лоран Лавуазье



Михаил Васильевич Ломоносов

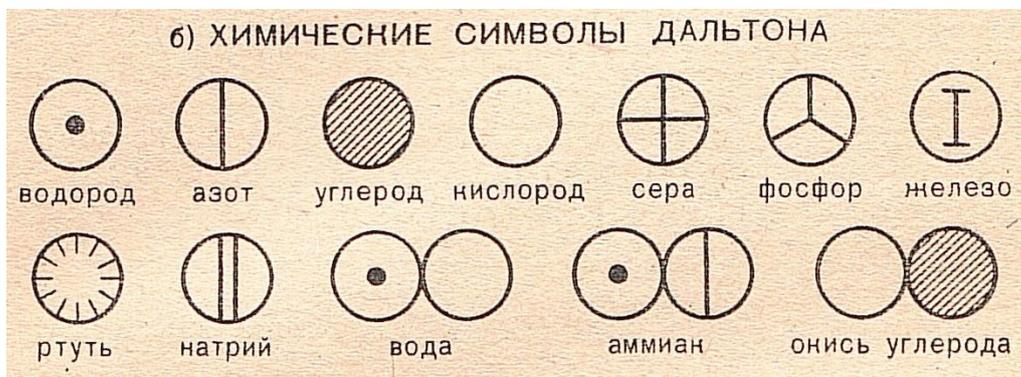
Развитие химической символики



Джон Дальтон



Йенс Якоб Берцелиус

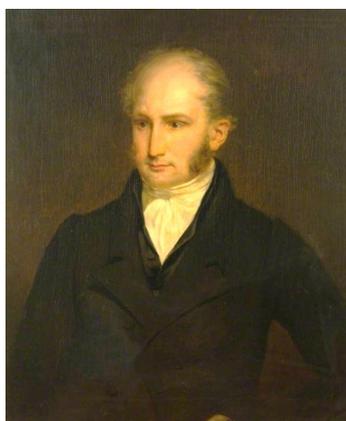


1803 год



1845 год

1815-1816 гг. – У. Праут обратил внимание на атомный вес, как целочисленный параметр, кратный единице



Уильям Праут



Иоганн Вольфганг Дёберейнер



Принципы: химическое сродство и возрастание эквивалентных весов в группах.

Элементы	Атомный (эквивалентный вес)	Разность (точная)	Разность (приближенная)
Литий	6,5	16,4	2×8
Натрий	22,9	16,2	2×8
Калий	39,1		
Магний	12,1	7,9	1×8
Кальций	20,0	23,9	3×8
Стронций	43,9	24,6	3×8
Барий	68,5		
Кислород	8	8	1×8
Сера	16	23,6	3×8
Селен	39,6	24,5	3×8
Теллур	64,1		
Углерод	6	5	1×5
Бор	11	10,3	2×5
Кремний	21,3		
Азот	14	18	1×18
Фосфор	32	43	—
Мышьяк	75	54	3×18
Сурьма	129		

Таблица Одлинга, 1864 г.

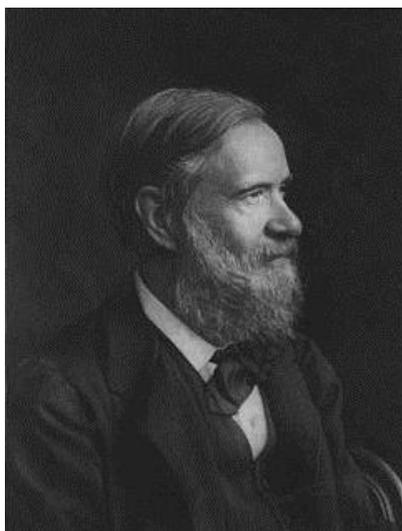
Триpletные группы				
H 1			Mo 96	W 184
				Au 196,5
			Pd 106,5	Pt 197
Li 7	Na 23	—	Ag 108	
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27,5	—	—	Tl 203
C 12	Si 28	—	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79,5	Te 129	
F 19	Cl 35	Br 80	I 127	
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87,5	Ba 137	
	Ti 40	Zr 89,5	—	Th 231
	Cr 52,5		V 138	
	Mn 55 и др. (Fe, Ni, Co, Cu)			

Элементы расположены в 15 строках и 5 столбцах.



Уильям Одлинг

В 1857 г. расположил 48 элементов в 13 строках и 7 столбцах. Выводов не сделал, но предположил существование какой-то закономерности.



Первый международный химический конгресс в немецком городе Карлсруэ в 1860 году. Доклад Станислао Канниццаро. Уточнены понятия «атом» и «молекула».

Система французского учёного Шанкуртуа «Теллутовый винт» (1863 г.).

Отметил разность в 16 атомных единиц между атомными весами родственных элементов.



Александр Эмиль Бегуйе де Шанкуртуа

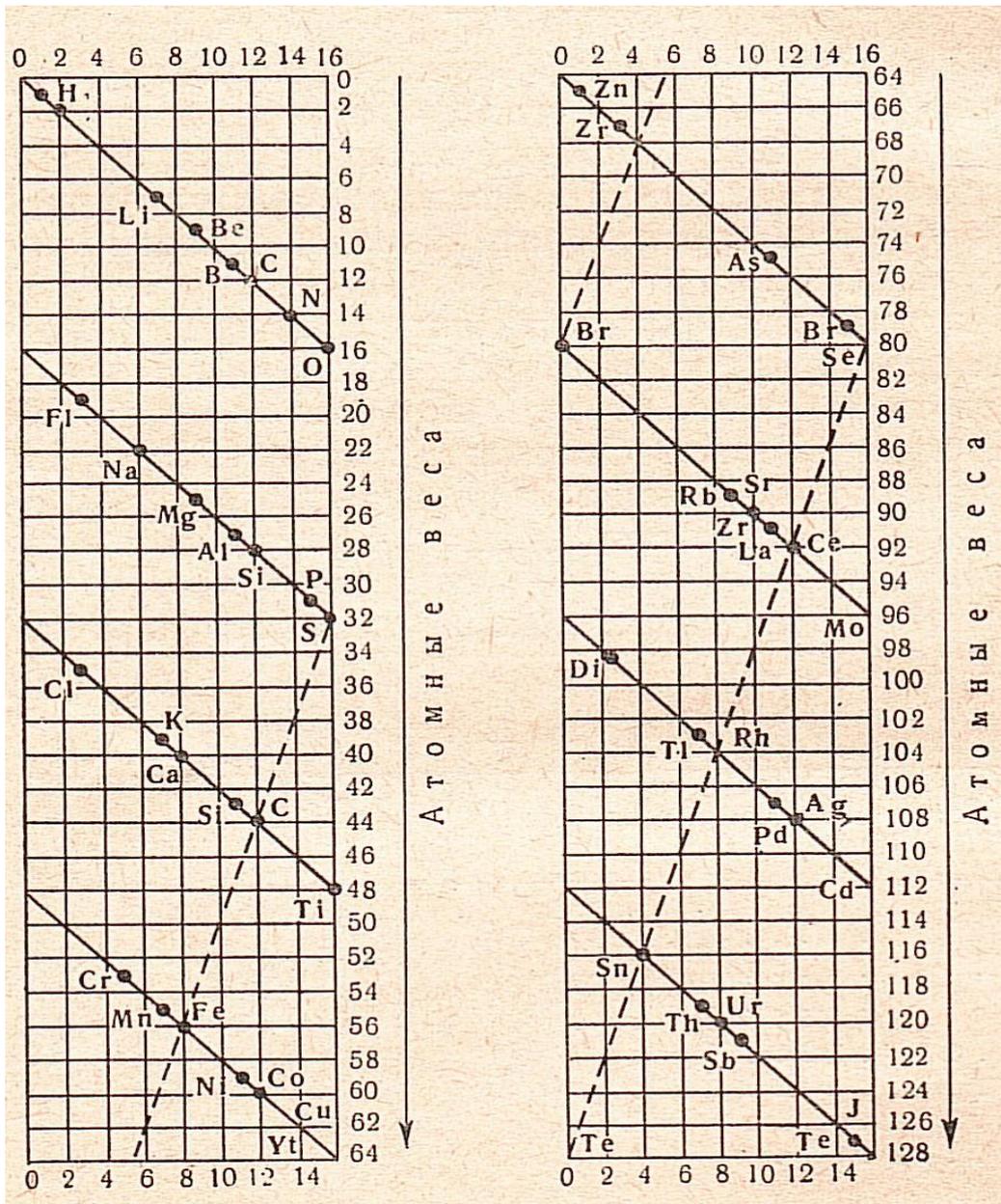
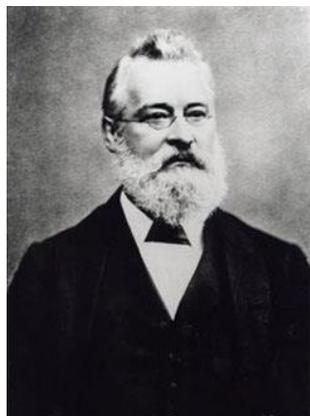


Таблица Ньюлендса, 1864 г.

№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№		
H	1	F	8	Cl	15	Co	22	Br	29	Pd	36	I	43	Pt	50
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Tl	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba	45	Pb	52
B	4	Al	11	Cr	18	Y	25	Ce	32	U	39	Ta	46	Ti	53
C	5	Si	12	Ti	19	In	26	Zr	33	Sn	40	W	47	Hg	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh	35	Te	42	Au	49	Th	56

«Закон октав»

Предложил в 1875 г. термин «порядковый номер» химического элемента.



Джон Александер Рейна
Ньюлендс



Лотар Юлиус Мейер

Разница	4-атомные	3-атомные	2-атомные	1-атомные	1-атомные	2-атомные
~ 16	C (12)	N (14)	O (16)	F (19,9)	Li (7)	Be (8,3)
~ 16	Si (28)	P (31)	S (32)	Cl (35,5)	Na (23)	Mg (24)
~ 45	-	As (75)	Se (79)	Br (80)	K (39,1)	Ca (40)
~ 45	Sn (117,6)	Sb (120,6)	Te (128,3)	J (126,8)	Rb (85)	Sr (87,6)
~ 90	Pb (207)	Bi (208)	-	-	Cs (133)	Ba (137)
					Tl (204?)	

Таблица немецкого учёного Л. Мейера (1864 г.)

Основной параметр систематизации – атомность (валентность), вспомогательный параметр – атомный вес.

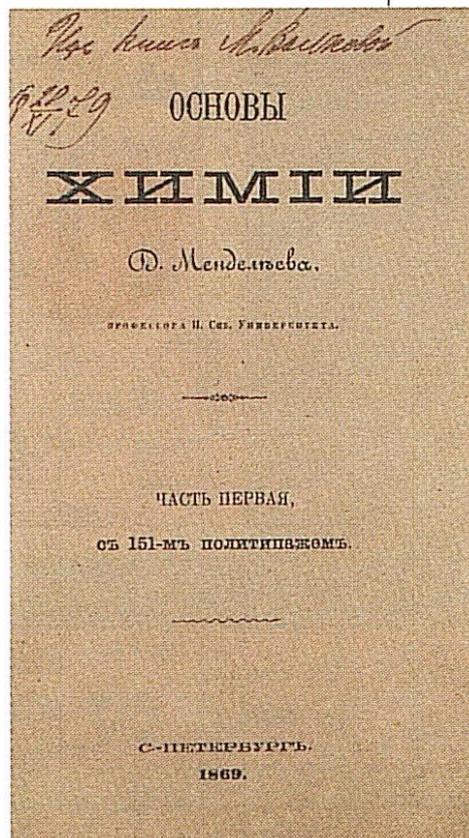
«Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Таблица опубликована Д.И. Менделеевым отдельным изданием 17 февраля (1 марта по новому стилю) 1869 г. и разослана русским физикам и химикам.

ESSAI D'UNE SYSTEME DES ELEMENTS
D'APRES LEURS POIDS ATOMIQUES ET FONCTIONS CHIMIQUES,
par D. Mendeleeff,
profes. de l'Univers. à S-Petersbourg.

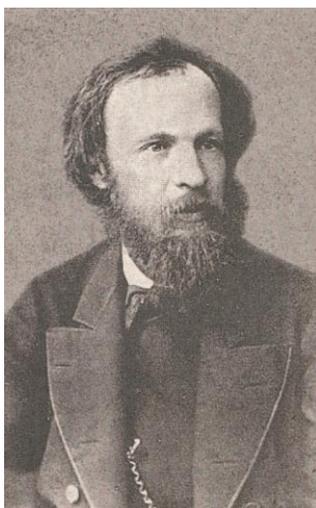
	Tl=50	Zr=90	Z=150.
	V=51	Nb=94	Ya=122
	Cr=52	Mo=98	W=186
	Mn=55	Ru=104	Rh=197
	Fe=56	Pd=106	Ir=183
	Ni=59	Pt=195	Os=199
	Cu=63	Ag=108	Hg=200
II=1			
Ca=40	Mg=24	Zn=65	Cd=112
B=11	Al=27	Si=28	U=116
			Am=177
C=12	Si=28	Te=127	Sn=118
N=14	P=31	As=75	Sb=122
			Bi=210
O=16	S=32	Se=78	Te=127
F=19	Cl=35	Br=80	I=127
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85
			Cs=132
			Tl=204
			Ba=137
			Pb=207
			La=71
			Ce=72
			Pr=73
			Nd=74
			Pm=75
			Sm=76
			Eu=77
			Gd=78
			Hf=114
			Ta=182
			Th=232

18 69

Отделный листок, разосланный членами Императорского Ученого Комитета



Листок с «Опытом системы элементов» Д. И. Менделеева, отпечатанный на французском языке для рассылки иностранным учёным.

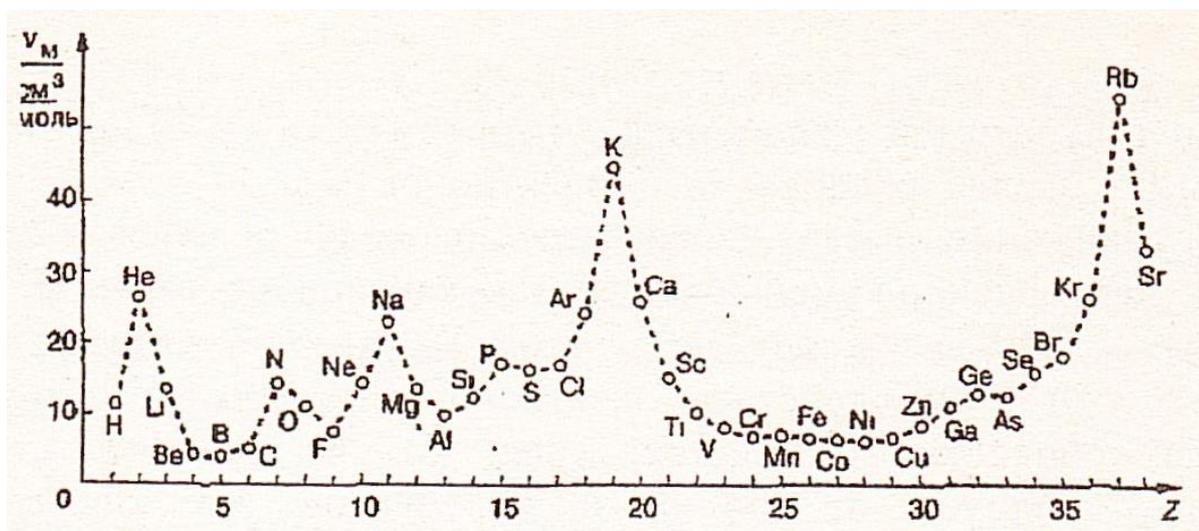


Дмитрий Иванович Менделеев
 Фотография 1869 г.

Естественная система элементов (1870 г.)

ГРУППЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII (переходная к I)
	H							
Типические элементы	Li	Be	B	C	N	O	F	
1 период {	1 ряд Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
	2 ряд K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni Cu
2 период {	3 ряд Cu	Ln	—	—	As	Se	Br	
	4 ряд Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd Ag
3 период {	5 ряд Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
	6 ряд Cs	Ba	—	Ce	—	—	—	
4 период {	7 ряд —	—	—	—	—	—	—	
	8 ряд —	—	—	—	Ta	W	—	Os Ir Pt Au
5 период {	9 ряд Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
	10 ряд —	—	—	Th	—	Ur	—	
Высшая окись	R_2O	R_2O_2 (RO)	R_2O_3	R_2O_4 (RO_2)	R_2O_5	R_2O_6 (RO_3)	R_2O_7	R_2O_8 (RO_4)
Высшее водо- родное соединение			(RH_5)	RH_4	RH_3	RH_2	RH	

В 1871 году Д.И. Менделеев назовёт свою систему «Периодической»



Молярные атомные объёмы элементов
Таблица Мейера, 1870 г.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	B	Al				In (?)		Tl
	C	Si				Sn		Pb
			Ti		Zr			
	N	P		As		Sb		Bi
			V		Nb		Ta	
	O	S		Se		Te		
			Cr		Mo		W	
	F	Cl		Br		I		
			Mn					
			Fe		Ru		Os	
			Co		Rh		Ir	
			Ni		Pd		Pt	
Li	Na	K		Rb		Cs		
			Cu		Ag		Au	
Be	Mg	Ca		Sr		Ba		
			Zn		Cd		Hg	

Эту таблицу из 55 элементов Мейер поместил 1868 годом
Таблица из учебника «Основы химии» Д.И. Менделеева (1871 г.)

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВЪ Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

Всѣмъ известныя образованія соли	Группа I R'O	Группа II R'O и BO	Группа III R'O	Группа IV R'O и BO	Группа V R'O	Группа VI R'O и BO	Группа VII R'O	Группа VIII (вырванъ изъ I) R'O и BO	I=I II=II		
	H=1 H ⁺ O, H ⁺ Cl, H ⁺ N, H ⁺ C, ROH			BH	RH	RH	RH				
Периодъ I-й	L=7 Li, LiOH, Li ⁺ O, LiX, Li ⁺ CO ⁻	Be=9, BeCl ⁺ 2, BeO, Be ⁺ Al ⁺ SiO ⁻	B=11 BCl ⁺ 3, B ⁺ O ⁻ BN, B ⁺ Na ⁺ O ⁻ BF ⁺	C=12 C ⁺ Cl ⁺ 4, C ⁺ H ⁺ 4, CO, CO ⁺ CO ⁻ Cl	N=14 NH ⁺ 3, NH ⁺ 4Cl, NO, NO ⁺ 2, N ⁺ 2O	O=16 OH ⁺ 2, O ⁺ 2, OM ⁺ 2, H ⁺ 2O	F=19 FH, HF, SF ⁺ 2, CaF ⁺ 2, KF, KHF ⁺ 2				
Периодъ 2-й	Na=23 NaCl, NaOH, Na ⁺ O, Na ⁺ SO ⁻ 4, Na ⁺ CO ⁻ 3	Mg=24 MgCl ⁺ 2, MgO, MgSO ⁻ 4, Mg ⁺ PO ⁻ 4	Al=27 AlCl ⁺ 3, Al ⁺ 2O ⁻ 3, KAIS ⁺ O ⁻ 12H ⁺ 2O	Si=28 SiH ⁺ 4, SiCl ⁺ 4, KAIS ⁺ O ⁻ 2SiO ⁻ 2	P=31 PH ⁺ 3, PCl ⁺ 3, P ⁺ O ⁻ 5, Ca ⁺ P ⁺ 2O ⁻ 7	S=32 SH ⁺ 2, S ⁺ 2, SO ⁺ 2, H ⁺ 2SO ⁻ 4	Cl=35,5 ClH, Cl ⁺ 2, H ⁺ Cl, ClON, ClO ⁺ 2, H ⁺ AgCl				
Периодъ 3-й	K=39 KCl, KOH, K ⁺ O, KNO ⁺ 3, K ⁺ 2CO ⁻ 3, K ⁺ 2SO ⁻ 4	Ca=40 CaSO ⁻ 4, CaH ⁺ 2SiO ⁻ 2, CaCl ⁺ 2, CaO, CaCO ⁻ 3	Zn=65 ZnCl ⁺ 2, ZnO, ZnSO ⁻ 4, ZnE ⁺ 1	Ti=48(50) TiCl ⁺ 4, TiO ⁺ 2, FeTiO ⁺ 3, Ti ⁺ 2O ⁻ 3	V=51 VOCl ⁺ 3, VO ⁺ 2, FeV ⁺ O ⁻ 5, V ⁺ 2O ⁻ 5	Cr=52 CrCl ⁺ 3, CrH ⁺ 3, CrO ⁺ 3, Cr ⁺ 2O ⁻ 3, Cr ⁺ 2O ⁻ 7	Mn=55 MnK ⁺ O ⁻ 2, MnKO ⁺ 2, MnCl ⁺ 2, MnO, MnO ⁺ 2	Fe=56 FeK ⁺ O ⁻ 4, Fe ⁺ 2O ⁻ 3, FeO, Fe ⁺ 2O ⁻ 4, FeK ⁺ Cl ⁺ 4	Co=59 CoX, CoX ⁺ 2, CoK ⁺ 2NH ⁺ 4, CoK ⁺ Cl ⁺ 4	Ni=59 NiX, NiO, NiSO ⁻ 4, Ni ⁺ 2O ⁻ 3, NiK ⁺ Cl ⁺ 4	Cu=63 CuX, CuX ⁺ 2, CuH ⁺ 2, Cu ⁺ 2O, CuO, CuK ⁺ Cl ⁺ 4
Периодъ 4-й	Rb=85 RbCl, RbOH, Rb ⁺ Cl ⁺ 4	Sr=87 SrCl ⁺ 2, SrO, SrH ⁺ 2O, SrSO ⁻ 4, SrCO ⁻ 3	Zr=90 ZrCl ⁺ 4, ZrO ⁺ 2, Zr ⁺ X ⁺ 2	Nb=94 NbCl ⁺ 5, Nb ⁺ 2O ⁻ 5, Nb ⁺ 2O ⁻ 7, NbK ⁺ Cl ⁺ 4	Mo=96 MoCl ⁺ 5, Mo ⁺ 2O ⁻ 7, M ⁺ 2O ⁻ 8, MoK ⁺ Cl ⁺ 4		Ru=104 RuO ⁺ 4, RuCl ⁺ 4, RuH ⁺ Cl ⁺ 4, RuK ⁺ Cl ⁺ 4	Rh=104 Rh ⁺ 2Cl ⁺ 6, Rh ⁺ 2Cl ⁺ 4, RhK ⁺ Cl ⁺ 4	Pd=106 PdH ⁺ 2, PdO, PdCl ⁺ 2, PdK ⁺ Cl ⁺ 4	Ag=108 AgK ⁺ Cl ⁺ 2, Ag ⁺ 2O, AgCl, Ag ⁺ 2O, AgKCl ⁺ 2	
Периодъ 5-й		Cd=112 CdCl ⁺ 2, CdO, CdS, CdSO ⁻ 4	In=113 InCl ⁺ 3, In ⁺ 2O ⁻ 3	Sn=118 SnCl ⁺ 4, Sn ⁺ 2O ⁻ 4, SnK ⁺ 2Sn ⁺ 2O ⁻ 7	Sb=123 SbCl ⁺ 5, Sb ⁺ 2O ⁻ 5, Sb ⁺ 2O ⁻ 7, SbK ⁺ Cl ⁺ 4	Te=126(128) TeH ⁺ 2, TeCl ⁺ 4, TeO ⁺ 2, TeO ⁺ 3, HgTe	I=127 IH ⁺ 3, IAg, IHO, IO ⁺ 2, HgI ⁺ 2				
Периодъ 6-й	Cs=133 CsCl, CsOH, Cs ⁺ Cl ⁺ 4	Ba=137 BaCl ⁺ 2, BaH ⁺ 2O, BaO, BaSO ⁻ 4, Ba ⁺ Na ⁺ F ⁺ 2	Ce=140(140) CeCl ⁺ 3, Ce ⁺ 2O ⁻ 3, CeX ⁺ 2, Ce ⁺ 2X ⁺ 2								
Периодъ 7-й											
Периодъ 8-й											
Периодъ 9-й											
Периодъ 10-й											

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева, 1876 г.
(Таблица изготовлена по указанию автора. Находится в аудитории
большой химической лаборатории Санкт-Петербургского
университета)

<p>ПЕРИОДИЧЕСКІЙ ЗАКОНЪ Д.И.МЕНДЕЛѢЕВА. 1869г.</p>		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	<p>ТАБЛИЦА ИЗГОТОВЛЕННАЯ по УКАЗАНИЮ АВТОРА въ 1876 г.</p>
	1	H 1								
	2	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 9		
	3	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35 Cl		
	4	K 39	Ca 40	44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56, Co 59, Ni 59, Cu 63	
	5	[63] La	65 Zn	68 Ga	72	75 As	78 Se	80 Br		
	6	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96		Ru 104, Rh 104, Pt 106, Ag 108	
	7	[108] Ag	112 Cd	113 In	118 Sn	122 Sb	125 Te	127 I		
	8	Cs 133	Ba 137	Di La	Ce 138					
	9									
	10			Er 171	La Di	Ta 182	W 184		Cs 195, Ir 197, Pt 198, Au 199	
	11	[193] Au	200 Hg	204 Tl	207 Pb	208 Bi				
12				Th 231		U 240				

Предсказанные и выявленные свойства германия

Предсказано Менделеевым
для экасилиция — Es(1871)

Найдено Випклером (1886)
и другими для германия (Ge)

1. Атомный вес 72
2. Удельный вес 5,5
3. Атомный объем 13
4. Плавкий металл, улетучивающийся в сильном жару
5. Металл не будет вытеснять H_2 из кислот
6. Формула высшего окисла EsO_2
7. Удельный вес окисла 4,7
8. Окисел будет легко восстанавливаться до металла
9. Основные свойства гидрата окиси слабые
10. Соли будут легко разлагаться водой
11. Хлорид формулы $EsCl_4$ будет жидкость с темп. кипения около 90° и удельным весом 1,9
12. Образует металлоорганическое соединение формулы $Es(C_2H_5)_4$ с темп. кипения 160° и уд. весом 0,96
13. Водородное соединение EsH_4 газообразно и малопостоянно (но более постоянно, чем SnH_4)

1. Атомный вес 72
2. Удельный вес 5,5
3. Атомный объем 13,4
4. Плавится при 960° , выше — улетучивается
5. Металл не растворяется в HCl и в H_2SO_4
6. Формула высшего окисла GeO_2
7. Удельный вес окисла 4,7
8. Окисел восстанавливается до металла при нагревании в струе H_2
9. Основные свойства гидрата окиси слабые
10. Соли легко разлагаются водой
11. $GeCl_4$ — жидкость, с темп. кипения 83° и удельным весом 1,887
12. Металлоорганическое соединение имеет формулу $Ge(C_2H_5)_4$ с темп. кипения $163^\circ,5$ и уд. весом 0,99
13. Водородное соединение GeH_4 — непостоянный газ, дающий при слабом нагревании зеркало из Ge. Более стойкий газ, чем SnH_4 (открытый лишь в 1924 г.)

	II	III	IV	V
2	Be 9	B 11	C 12	N 14
3	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31
4	Ca 40	?	Ti 48	V 51
4	Zn 65	?	?	As 75
5	Sr 88	Y 89	Zr 91	Nb 94
5	Cd 112	In 114	Sn 119	Sb 120

Экабор = Sc

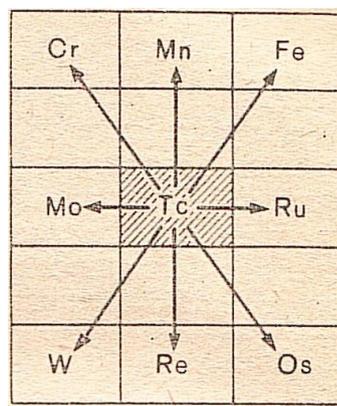
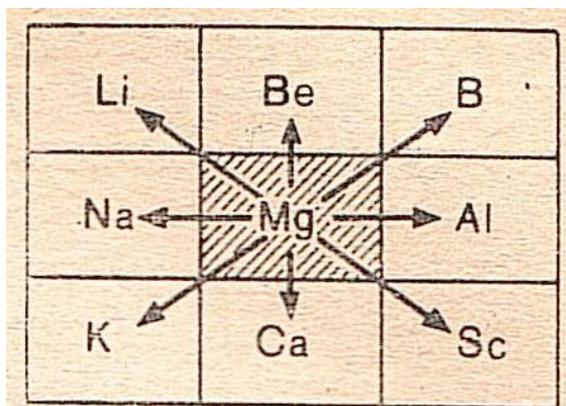
Экаалюминий = Ga

Экасилиций = Ge

Галлий (П. Лекок де Буабодран, 1875)

Скандий (Л. Нильсон, 1879)
 Германий (К. Винклер, 1886)

Схемы звёздности периодической системы в главных и побочных подгруппах.



Принцип построения таблицы углеводородов (карбогидридов) по Н. А. Морозову

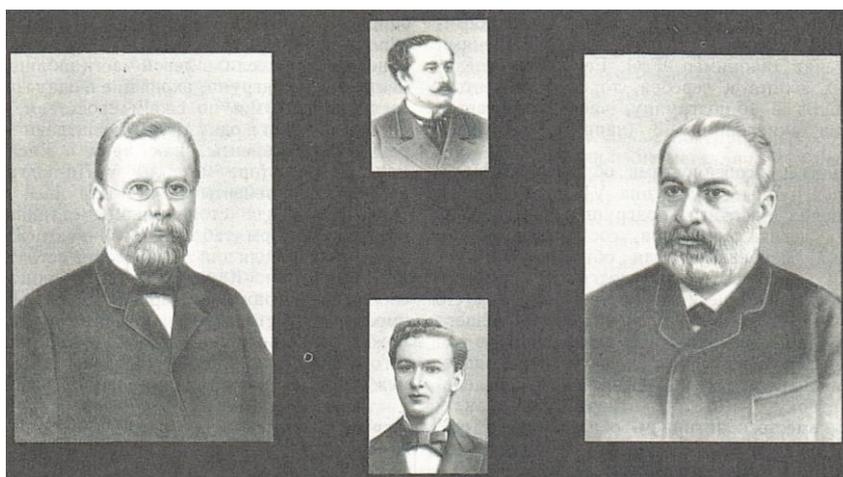
Периоды	1	CH_4	CH_3-	$\text{CH}_2=$	$\text{CH}\equiv$	$=\text{C}=\text{}$	—	—
	2	C_2H_6	C_2H_5-	C_2H_4	C_2H_3-	C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}-$	C_2
	3	C_3H_8	C_3H_7-	C_3H_6	C_3H_5-	C_3H_4	C_3H_3-	C_3H_2
	4	C_4H_{10}	C_4H_9-	C_4H_8	C_4H_7-	C_4H_6	C_4H_5-	C_4H_4
		$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	C_nH_{2n}	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$
Группы (типы)	0	I	II	III	IV	V	VI	



Николай Александрович Морозов - учёный, революционер-народник в заключении в каземате Шлиссельбурга предсказывает в 1883 г. существование инертных химических элементов.

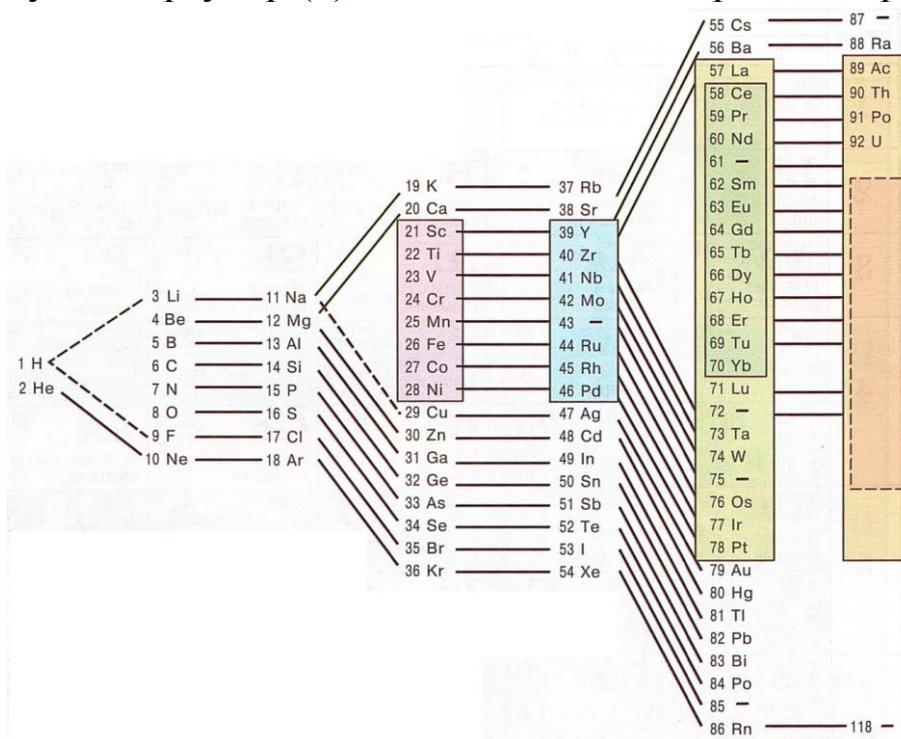
Чешский химик Богуслав Браунер предложил в 1902 г. разместить редкоземельные элементы (лантаниды) в «интерпериодическую» группу, являющуюся продолжением IV группы.

П Е Р И О Д Ы	Г Р У П П Ы																															
	1	2	3			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
	I	II	III			IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII												
	A	A	B			B	B	B	B	B			B	B	A	A	A	A	A	A	A											
1	1																		2													
	Н																		He													
2	3	4												5	6	7	8	9	10													
	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne													
3	11	12												13	14	15	16	17	18													
	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar													
4	19	20	21											22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
	K	Ca	Sc											Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	37	38	39											40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
	Rb	Sr	Y											Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

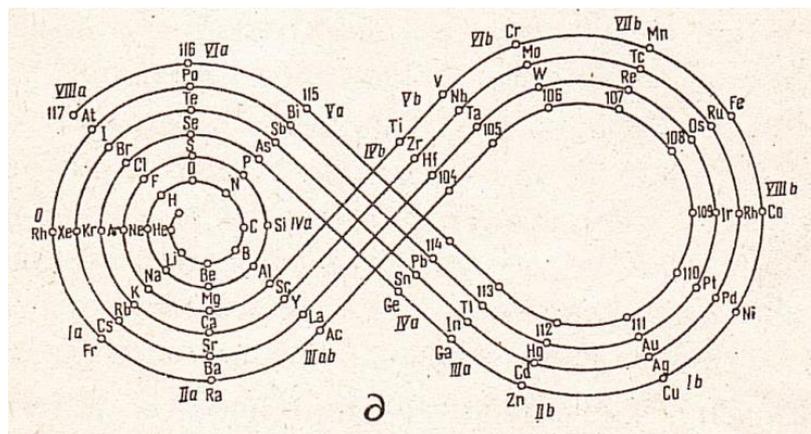
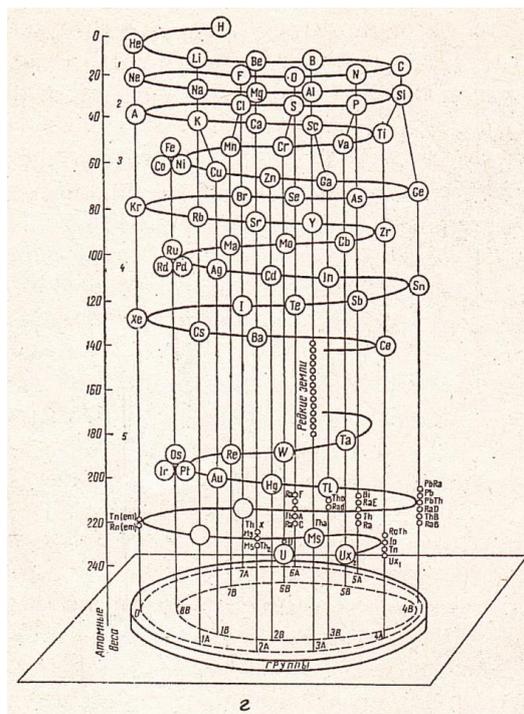
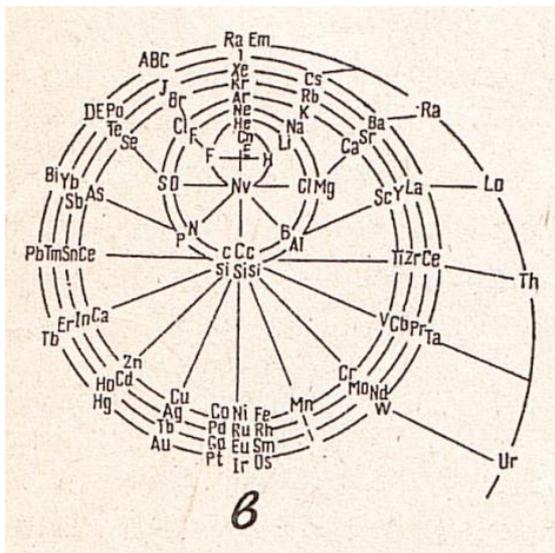


«Укрепители Периодического закона»

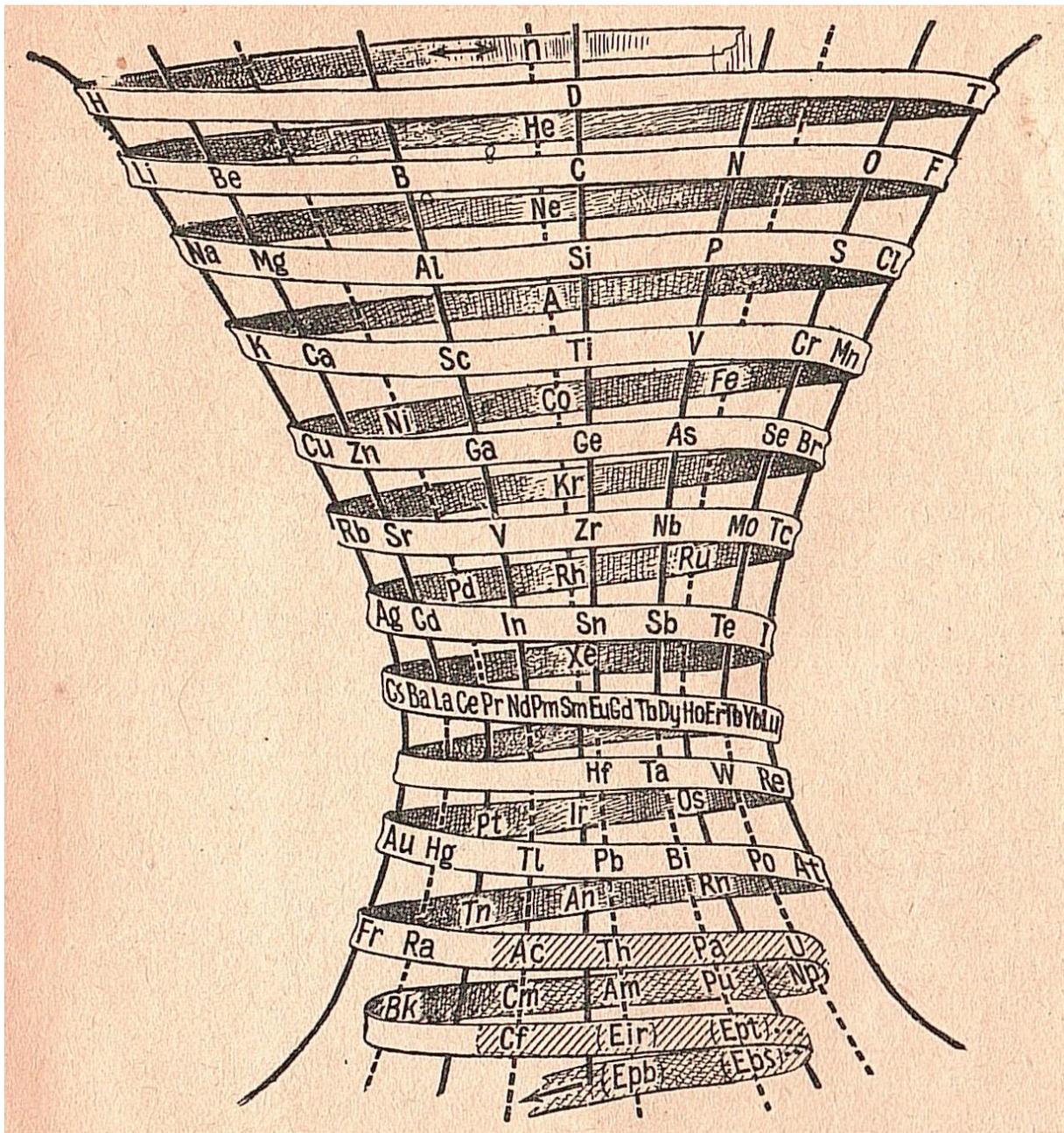
Ларс Фредерик Нильсон (1), Поль Эмиль Лекок де Буабодран (2),
Богуслав Браунер (3), Клеменс Александр Винклер (4)



«Лестничная» (пирамидальная) форма Периодической системы
Д.И. Менделеева предложена в 1895 г. датским химиком Ю. Томсенom
и усовершенствована в 1921 г. датским физиком Н. Бором



Графические варианты периодической системы:
 а – по Баумгауэру (1870 г.); б – по Флавицкому (1887 г.); в – по
 Эмерсону (1911 г.); г – по Харкинсу-Холлу (1916 г.); д – по Киппу
 (1924 г.).

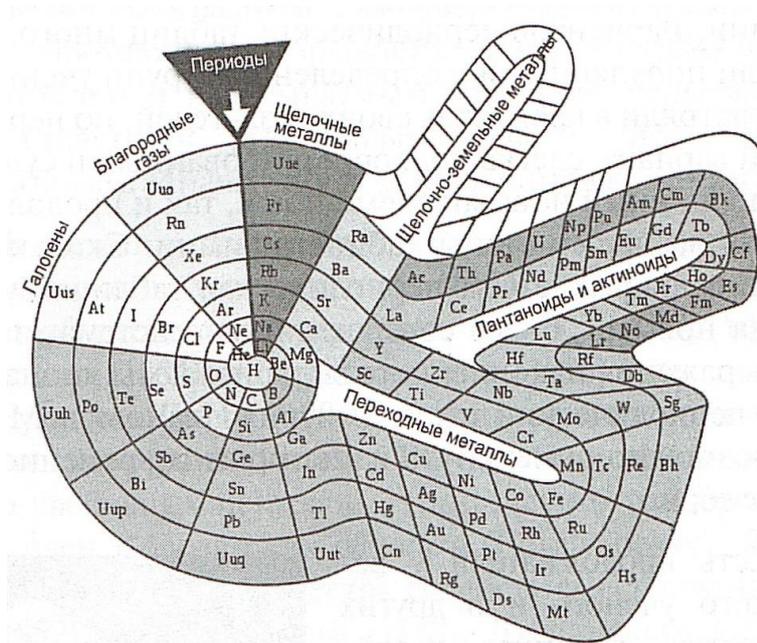


Изображение периодической системы элементов Д.И. Менделеева на гиперboloиде вращения. Составлено В.Я. Курбатовым в 1926 году.

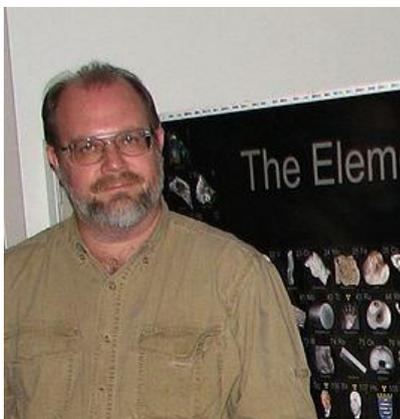


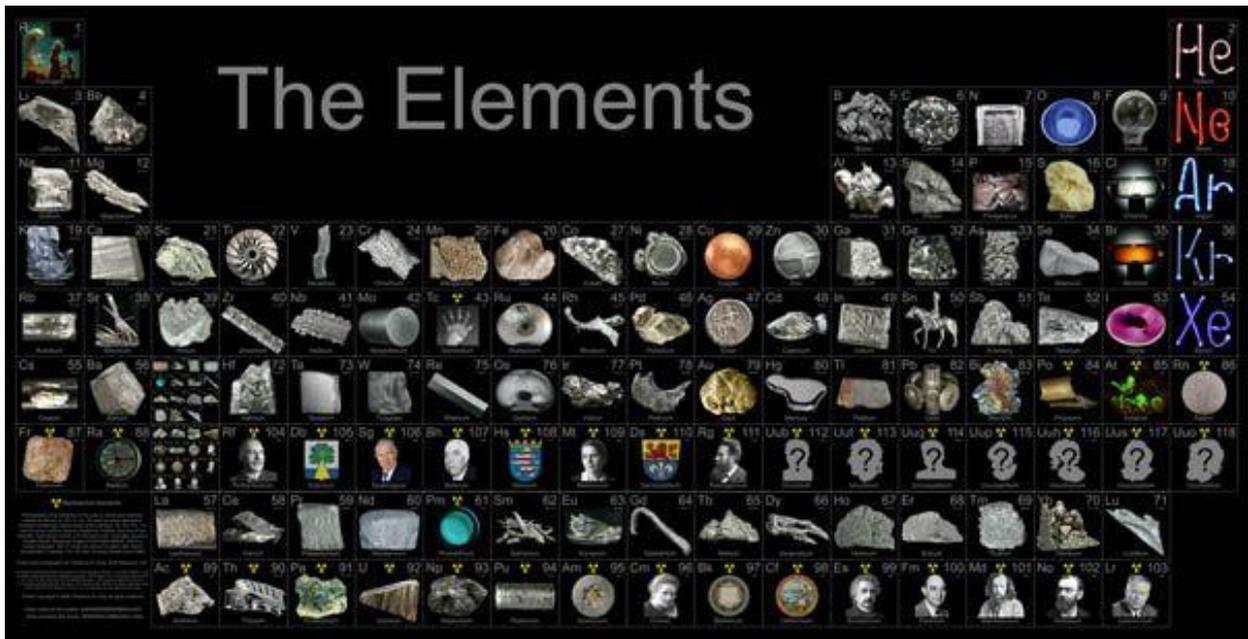
Владимир Яковлевич Курбатов

Одна из форм периодической системы элементов Д.И. Менделеева в виде кругов – спиралей. Диаметры кружков изображают размеры атомов и ионов. Составлена Ю. Билибиным в 1945 году.

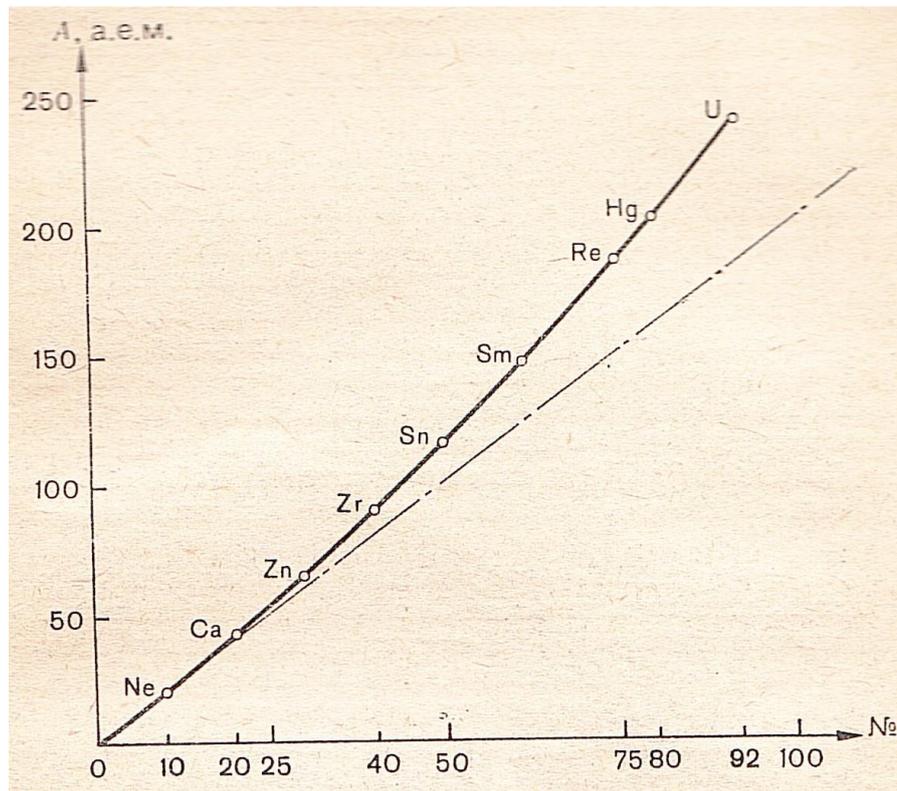


Теодор Грей – коллекционер химических элементов, сделал деревянную таблицу Менделеева с отделениями для образцов элементов. Эта таблица принесла ему Шнобелевскую премию по химии в 2002 году.





Зависимость относительных атомных масс химических элементов от их атомных (порядковых) номеров





Генри Гвин Джефрис Мозли

Открыл в 1913 г. закон, связывающий чистоту спектральных линий характеристического излучения данного элемента с его порядковым номером, который численно равен заряду ядра атома.

Ввёл понятия «атомный номер», установил «пробелы» в ряду элементов (№ 43, 61, 72, 75).

Закон Мозли – основа физического обоснования Периодического закона.

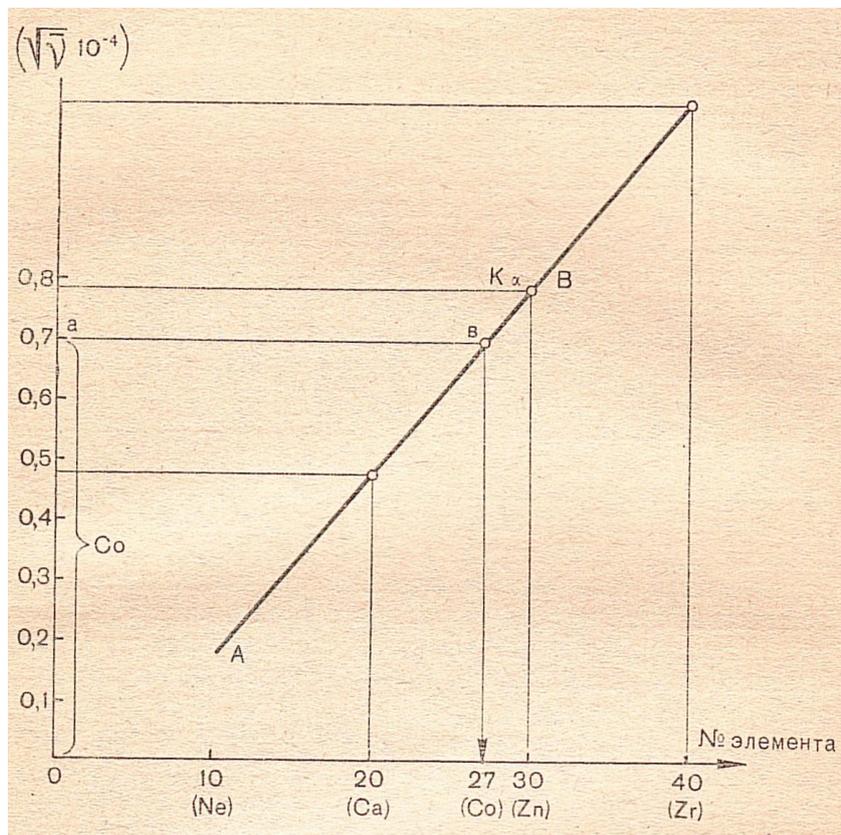
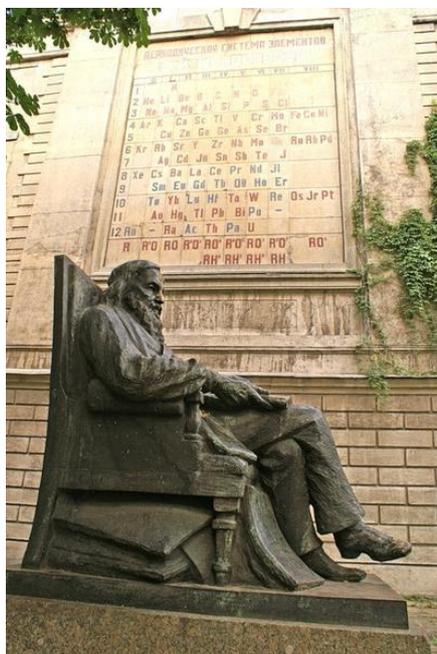


График закона Мозли

Периодическая система элементов на стене Главной палаты мер и весов (НИИ метрологии имени Дмитрия Ивановича Менделеева) в Санкт-Петербурге.



Д.И. Менделеев – отец современной химии.

Химия стала наукой.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абакаров Г. М. Общая химия (контрольные работы): учеб. пособие / Г. М. Абакаров, Ю. И. Рябухин, З. М. Алимурзоева / под. ред. проф. Ю. И. Рябухина. – Дагестан. гос. техн. ун-т. – Махачкала: Изд-во ДГТУ, 2019. – 116 с.
2. Барагузина В. В. Общая и неорганическая химия: учеб. пособие / В. В. Барагузина, И. В. Богомоллова, Е. В. Федоренко. – М.: Изд-во РИОР, 2006. – 272 с.
3. Бережной А. И. Химия: учеб. пособие для вузов / А. И. Бережной, И.В. Росин, Л. Д. Томина. – М.: Высшая школа, 2005. – 191 с.
4. Блинов Л. Н. Химия: основные понятия, термины и законы: учеб. пособие / Л. Н. Блинов, И. Л. Перфилова, Л. В. Юмашева, Р. Г. Чувиляев. - М.: КНОРУС, 2010. - 160 с.
5. Габриелян О. С. Общая и неорганическая химия: учеб. пособие для студентов учреждений высш. проф. образования / О. С.

- Габриелян, И. Г. Остроумов, Е. Г. Турбина. - М.: Академия, 2011. - 480 с. - (Сер. Бакалавриат).
6. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. – М.: Интеграл-Пресс, 2011. - 240 с.
 7. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебно-практическое пособие: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественно-научным направлениям и специальностям / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – М.: Юрайт, 2016. - 236 с. (Бакалавр. Академический курс).
 8. Глинка Н. Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. А. И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2011. - 728 с.
 9. Н. Л. Глинка. Общая химия: учебник для академического бакалавриата вузов по естественно-научным направлениям и специальностям: В 2 т. / под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – М.: Юрайт, 2016. – Т. 1: 364 с. Т. 2: 380 с.
 10. Коровин Н. В. Общая химия: учебник для вузов / Н. В. Коровин. – М.: Академия, 2011. - 496 с.
 11. Логинов П. В. Строение атомов: учеб. пособие / П. В. Логинов, А. А. Николаев, Ю. И. Рябухин. – Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. мед. ун-та, 2018. – 80 с.
 12. Мартынова Т. В. Химия: учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов. - М.: Юрайт, 2015. - 393 с.
 13. Некрасов Б. В. Основы общей химии. В 2-х т. / Б. В. Некрасов. – М.: Книга по требованию, 2012. – 696 с.
 14. Рябухин Ю. И. Тренировочные задания по общей химии: учеб. пособие / Ю. И. Рябухин, И. И. Шавель, Е. Г. Глинина, Н. П. Поморцева, Н. Н. Старкова; под общ. ред. д-ра хим. наук, проф. Ю. И. Рябухина - Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. техн. ун-т, 2019. - 120 с.
 15. Старкова Н. Н. Коррозия и защита металлов: учеб. пособие / Н. Н. Старкова; под ред. д-ра хим. наук Ю. И. Рябухина. - Астрахань: Изд-во Астрахан. гос. техн. ун-т, 2010. - 128 с.

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Предисловие</u>	3
<u>Введение</u>	4
<u>I. Структура атомов</u>	6
<u>1. История развития учения о структуре атома</u>	6
<u>1.1. Первые представления</u>	6
<u>1.2. Научные открытия, лежащие в основе теории строения атома</u>	8
<u>2. Некоторые исторические и современные модели атома</u>	18
<u>3. Квантово-механическая модель атома</u>	30
<u>4. Движение электрона в атоме</u>	39
<u>5. Квантовые числа</u>	46
<u>6. Принципы заполнения энергетических уровней, подуровней и атомных орбиталей электронами в многоэлектронных атомах</u>	58
<u>7. Распределение электронов в многоэлектронных атомах</u>	65
<u>II. Периодический закон и Периодическая система химических элементов</u>	
<u>Д. И. Менделеева</u>	72
<u>Вводные замечания</u>	73
<u>1. Историческая справка</u>	75
<u>1.1. Систематизация химических элементов. Периодический закон</u>	75
<u>1.2. Химический этап развития периодического закона</u>	84
<u>1.3. Периодический закон в свете учения о строении атома</u>	87
<u>1.4. Структура периодической системы</u>	93
<u>1.5. Значение периодического закона</u>	100
<u>2. Периодичность изменения основных характеристик атомов</u>	101
<u>2.1. Радиус атома</u>	102
<u>2.2. Энергия ионизации</u>	106
<u>2.3. Сродство к электрону</u>	109
<u>2.4. Электроотрицательность</u>	112

<u>2.5. Кислотно-основные и другие свойства химических соединений</u>	117
<u>2.6. Периодическая зависимость степеней окисления атомов</u>	119
<u>2.7. Степени окисления атомов химических элементов</u>	121
<u>Упражнения для самостоятельной работы</u>	125
<u>Вопросы для самоконтроля</u>	128
<u>Типовые тестовые задания</u>	133
<u>Кроссворды</u>	141
<u>Ответы на упражнения самостоятельной работы</u>	147
<u>Ответы на вопросы самоконтроля</u>	149
<u>Ответы на тестовые задания</u>	150
<u>Ответы на кроссворды</u>	150
<u>Дмитрий Иванович Менделеев</u>	152
<u>III. Иллюстрированный конспект лекций</u>	155
<u>Лекция 1. Строение атома</u>	155
<u>Лекция 2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева</u>	181
<u>Лекция 3. Предыстория, история и классификация химических элементов. Мировоззренческое значение периодического закона химических элементов</u>	200
<u>Рекомендуемый библиографический список</u>	228

Учебное издание

Абакаров Гасан Магомедович
Рябухин Юрий Иванович
Поморцева Надежда Петровна
Абакарова Оксана Гасановна

**Структура атомов и
периодический закон Д. И. Менделеева**

Учебное пособие

Под редакцией доктора химических наук,
профессора Ю. И. Рябухина

Компьютерный набор и вёрстка: И. Ю. Рябухин
Издано в ФГБОУ ВО «ДГТУ»

Формат 60x84 1/16. Бумага офсет 1. Печать ризографная. Гарнитура Таймс.
Усл.п.л. 13,8. Заказ № 057-21. Тир. 300 экз. Отпеч. в тип. ИП Тагиева Р.Х.
г.Махачкала, ул. Батырая, 149. Тел.: 8 928 048 10 45

“ **Ф О Р М А Т** ”

