

Теория строения атома. Химическая связь. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

Строение атома.

Большую роль в установлении сложной природы атома и расшифровке его структуры сыграло открытие и изучение радиоактивности (явление испускания некоторыми элементами излучения, способного проникать через вещества, ионизировать воздух, вызывать засвечивание фотографических пластинок). Впервые в 1896г. радиоактивность обнаружена А. Беккерелем у соединений урана. Мария и Пьер Склодовские-Кюри обнаружили радиоактивность и у соединений тория, а в 1898 г. они открыли в составе урановых руд присутствие двух новых радиоактивных элементов – полония и радия. Опыты супругов Кюри показали, что атомы радия в процессе радиоактивного излучения распадаются, превращаясь в атомы других элементов, в частности, в атомы гелия. Впоследствии было установлено, что другим продуктом распада радия является инертный газ радон.

В 1903 г. Дж. Томсон предложил модель строения атома, согласно которой атом состоит из положительного ядра и электронов. Развивая эти представления, Э. Резерфорд в 1911г. предложил ядерную модель строения атома. Существенным шагом в развитии представлений о строении атома стала предложенная в 1913г. Н. Бором теория, объединившая, по сути, ядерную модель атома с квантовой теорией света. Основные положения своей теории Бор сформулировал в виде следующих постулатов:

- 1) электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым определенным круговым орбитам (стационарным орбитам);
- 2) Двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитной энергии;
- 3) Излучение происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую.

В 1900г. М. Планк предположил, что лучистая энергия испускается и поглощается телами не непрерывно, а дискретно. При этом, он определил энергию каждой такой порции как $E = h \cdot \nu$ (уравнение Планка), где ν – частота излучения; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж*с – постоянная Планка. Т.о. согласно определению Планка квант – это минимальная порция электромагнитного излучения с определенной частотой. В 1905г. А. Эйнштейн при изучении явления фотоэлектрического эффекта пришел к выводу, что электромагнитная энергия существует только в форме квантов, а излучение представляет собой поток

неделимых материальных «частиц» - *фотонов*, энергия которых определяется уравнением Планка. Фотон не является ни частицей, ни волной – ему свойственна корпускулярно-волновая двойственность.

Атом и его строение

Атом любого элемента состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, в целом же атом – система электронейтральная. Атомное ядро состоит из нуклонов: протонов (заряд +1, массовое число 1) и нейтронов (заряд 0, массовое число 1). Заряд ядра, равный порядковому номеру элемента в таблице Д.И. Менделеева, совпадает с числом протонов: массовое число ядра равно суммарному количеству протонов и нейтронов. У одного элемента возможно существование атомов с различным массовым числом ядер – изотопов, т.е. атомов с различным числом нейтронов и одинаковым числом протонов.

Согласно современным представлениям, *электрон* обладает одновременно свойствами волны и частицы, поэтому для описания его поведения нельзя пользоваться привычными характеристиками, такими как скорость и траектория движения. Вместо этого используют полную энергию электрона (сумма потенциальной и кинетической энергии) и вероятность обнаружения электрона в заданной области пространства.

Состояние электрона в атоме характеризуется волновой функцией, являющейся решением *волнового уравнения Шредингера*. Из математического анализа уравнения вытекает дискретность значений энергии электрона, момента количества орбитального движения и проекции этого момента на выделенное в пространстве направление. Дискретность выражается квантовыми числами: главным – n , орбитальным – l , магнитным – m_l . Четвёртое квантовое число – m_s , называют спиновым. Волновая функция при определённых значениях трёх квантовых чисел (n, l, m_l) описывает состояние электрона, характеризующееся так называемой атомной орбиталью (АО).

Каждой АО соответствует область пространства определённого размера, формы и ориентации, равноценная понятию электронного облака. Электронное облако не имеет чётких границ, в связи с этим введено понятие граничная поверхность, т.е. поверхность с равной электронной плотностью, ограничивающая объём, который включает 90% заряда и массы электрона. Форма и размер граничной поверхности считается формой и размером электронного облака.

Главное квантовое число – n определяет энергию АО и номер энергетического уровня, на котором находится электрон (т.е. допустимые уровни энергии электрона) и может принимать значения от единицы до бесконечности.

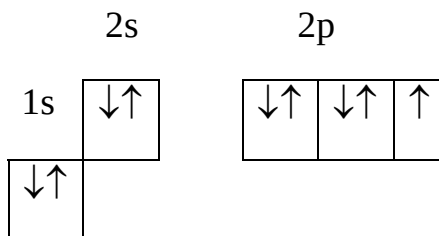
Орбитальное квантовое число – l определяет форму АО и энергетический подуровень (т.е. квантование вытянутости эллиптической орбиты) и может принимать значения от нуля до $n-1$.

Магнитное квантовое число – m_l определяет пространственную ориентацию данной АО и отчасти её форму (т.е. ориентацию электронных облаков в пространстве) и может принимать значения от $-l \dots 0 \dots +l$.

Спиновое квантовое число – m_s характеризует собственный момент импульса и связанный с ним магнитный момент (т.е. вращение электрона вокруг оси), и может принимать только два значения $\pm 1/2$.

Число АО в пределах энергетического подуровня определяется числовым значением магнитного квантового числа ($2l + 1$). Число АО в пределах всего энергетического уровня равно сумме АО всех его подуровней.

Строение атома фтора выражается электронной формулой $1s^2 2s^2 2p^5$ и электронно-графической формулой:



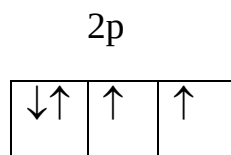
При заполнении АО действует *принцип Паули (или запрет Паули)*, согласно которому *в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковые*. Основным следствием этого принципа является то, что на одной АО не может находиться более двух электронов. Состояние электронов в атоме должно отличаться значением хотя бы одного квантового числа. *При переходах электронов с одной орбиты на другую атом поглощает или излучает энергию.*

Принцип Паули определяет ёмкость (максимальное число электронов) энергетических уровней и подуровней, которая соответственно равна $2n^2$ и

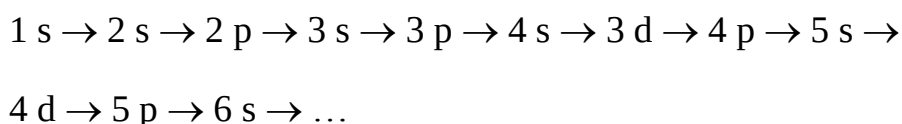
$2(2l + 1)$ т.е. удвоенному числу АО.

Заполнение энергетических подуровней подчиняется *правилу Хунда*, согласно которому *устойчивому состоянию атома соответствует такое распреде-*

ление электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально. Например, четыре валентных p – электрона атома кислорода размещаются в квантовых ячейках следующим образом:

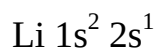


Закономерная последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней в атомах с увеличением порядкового номера элемента выражается *правилами Клечковского*, которые называют правилом суммы $n + l$. Согласно *I-му правилу Клечковского*, при росте заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к орбиталям с большим значением этой суммы. При одинаковом значении этой суммы порядок заполнения электронами энергетических подуровней определяется *II-ым правилом Клечковского*: при одинаковых значениях суммы главного и орбитального квантовых чисел заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа. Т.о. первым заполняется подуровень с меньшим значением n в этой сумме:

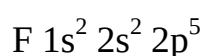


Правила Клечковского позволяют заранее предвидеть появление в периодической системе Д.И. Менделеева рядов из d -, а затем из f - элементов, которые находятся между s – и p – элементами больших периодов.

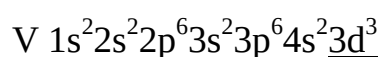
Принадлежность элемента к электронному семейству определяется характером заполнения энергетических подуровней: s -элементы – заполнение внешнего s - подуровня при наличии на предвнешнем уровне двух или восьми электронов, например:



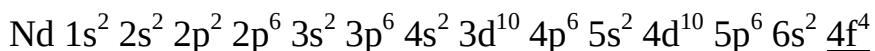
p -элементы – заполнение внешнего p - подуровня, например:



d -элементы – заполнение предвнешнего d - подуровня, например:



f- элементы – заполнение f- подуровня второго снаружи уровня, например:



Если на валентных энергетических уровнях имеются вакантные АО, то при возбуждении атома (получении ими порции энергии) становится возможным «разъединение» валентных электронов, то есть их переходы с тех подуровней, где все АО заняты полностью ($\downarrow\uparrow$) или частично ($\downarrow$) на другие валентные подуровни того же уровня, имеющие незаполненные АО. При этом с тех АО, которые в основном (соответствующем минимальной энергии атома) состоянии были заняты полностью, «уходит» по одному электрону последовательно, т.е. возможно несколько возбуждённых состояний. Возбуждение меняет валентное состояние атома (число его неспаренных электронов).

Химическая связь. Основные типы химической связи. Методы ВС и МО.

Химическая связь – это вид межатомных взаимодействий в молекулах, ионах, кристаллах, характеризуемый определенной энергией. При всем многообразии химических связей их природа едина и носит электростатический характер.

Механизм образования химической связи может быть смоделирован различными способами. Простейшим является метод валентных связей (ВС), предложенный Льюисом.

Метод валентных связей рассматривает химическую связь как результат притяжения ядер двух атомов к одной или нескольким общим для них электронным парам. Такая двух электронная и двух центровая связь, локализованная между двумя атомами, называется ковалентной.

Принципиально возможны два механизма образования ковалентной связи:

1. спаривание электронов двух атомов при условии противоположной ориентации их спинов;
2. донорно-акцепторное взаимодействие, при котором общей становится готовая электронная пара одного из атомов (донора) при наличии энергетически выгодной свободной орбитали другого атома (акцептора).

Причиной образования любого типа химической связи является понижение энергии системы, которая сопровождает этот процесс. Разность энергии начального и конечного состояния системы называется энергией связи ($E_{\text{св}}$) и

определяется количеством теплоты, выделяющейся при её образовании. Энергия ковалентных химических связей оценивается значениями порядка 125-1050 кДж/моль.

Расстояние между ядрами двух связанных атомов называется длиной связи. Длина и энергия связи зависят от её кратности, которая определяется числом электронных пар, связывающих два взаимодействующих атома. Чем кратность связи выше, тем больше энергия связи и меньше длина.

Ковалентную связь характеризуют насыщаемость, направленность и полярность.

Насыщаемость ковалентной связи обусловлена ограниченными валентными возможностями атомов, т.е. их способностью к образованию строго определённого числа связей, которое обычно лежит в пределах: от 1 до 6. Общее число валентных орбиталей в атоме определяет максимально возможную ковалентность элемента. Число уже использованных для этого орбиталей определяет ковалентность элемента в данном соединении.

Если атом образует все связи только за счёт спаривания электронов, то обычно говорят просто о его валентности, которая определяется числом неспаренных электронов в основном или возбуждённом состояниях.

Если атом образует связи по обменному и донорно-акцепторному механизмам, то говорят о ковалентности.

В таком случае валентность бора в молекуле BF_3 равна трём, а в комплексном ионе BF_4^- – ковалентность равна четырем.

Направленность ковалентной связи является результатом стремления атомов к образованию наиболее прочной связи за счёт возможно большей электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов. Это достигается при такой пространственной направленности перекрывания электронных облаков, которая совпадает с их собственной. Исключение составляют s- электронные орбитали, поскольку они имеют сферическую форму. Перекрывание орбиталей может осуществляться различным образом: σ , π , δ - способами. При образовании σ - связи возникает одна область перекрывания орбиталей, осе симметричная относительно линии, соединяющей ядра – междерной оси.

После образования между двумя атомами σ - связи для остальных электронных орбиталей той же формы и с тем же главным квантовым числом остаётся

только возможность бокового перекрывания по разные стороны от линии связи, перпендикулярно которой в этом случае проходит узловая плоскость. В результате образуются π - или δ - связи. В первом случае возникают две, во втором – четыре области перекрывания.

Число σ - связей, которые образует центральный атом в сложных молекулах или ионах, определяет для него значение координационного числа.

Связи, образованные атомом за счёт орбиталей с различным значением орбитального квантового числа, должны быть энергетически неравноценными, что, однако, не подтверждается экспериментом. В подобных случаях пользуются представлением о гибридизации орбиталей, согласно которым при образовании связи орбитали разной симметрии смешиваются и превращаются в гибридные орбитали одинаковой формы и усредненной энергии, что обеспечивает равноценность образуемых ими связей. В гибридизации могут участвовать не только одноэлектронные, но так же двухэлектронные атомные орбитали. В этом случае, на гибридных орбиталях остаётся такое же число неподеленных электронных пар, которое было на исходных атомных орбиталях.

Геометрическая конфигурация молекул полностью определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома только при условии, что все гибридные атомные орбитали участвуют в образовании связей. Если же хотя бы на одной из них остаётся неподеленная электронная пара, то конфигурация, определяемая типом гибридизации не реализуется. *Приблизительное значение валентных углов в различных молекулах составляет 90° . Значение валентного угла в молекуле воды, например, равно $104,5^\circ$.*

Метод валентных связей позволяет объяснить полярность ковалентной связи. Если электроотрицательность атомов, образующих молекулу, одинакова или очень близка, то общая электронная пара располагается симметрично по отношению к обоим ядрам. Такая ковалентная связь называется неполярной (гомоядерные молекулы). Например, в молекуле H_2 связь ковалентная неполярная.

Если электроотрицательность атомов различная, то электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. В этом случае центры (+) и (-) зарядов не совпадают, и возникает система (электрический диполь) из двух равных по величине, но противоположных по знаку зарядов (δ^+ и δ^-), расстояние между которыми (l) называют длиной диполя. Подобные ковалентные связи называют полярными. Степень полярности такой связи оцени-

вается значением электрического момента диполя- μ , равного произведению эффективного заряда на длину диполя

$$\mu = q \cdot l.$$

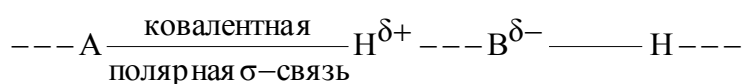
Наконец, если разница электроотрицательностей ($\Delta\chi$) превышает 1,9, то образуется ионная связь – предельный случай ковалентной полярной связи. Её можно рассматривать как электростатическое притяжение, возникающее между разноименно заряженными ионами.

Ионная связь, в отличие от ковалентной, является ненаправленной, ненасыщенной, а координационные числа в ионных соединениях определяются соотношением радиусов взаимодействующих ионов. Например, в молекуле NaCl связь относится к ионной.

Вторым способом объяснения ковалентной химической связи является метод молекулярных орбиталей. В этом случае химическая связь рассматривается как результат распределения электронов в молекуле по соответствующим молекулярным орбиталям, которые находят в наиболее простом приближении методом линейной комбинации атомных орбиталей. Из n -го числа атомных орбиталей образуется n -ое число молекулярных орбиталей.

Перекрытие двух атомных орбиталей приводит к образованию двух молекулярных орбиталей, одна из которых имеет более низкую, а другая более высокую энергию, чем первоначальные атомные орбитали. Соответственно эти молекулярные орбитали называют связывающей и разрыхляющей. Заполнение молекулярных орбиталей происходит так же как и атомных, т.е. в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда.

Водородной называют связь образуемую атомом водорода, который ковалентно связан с атомом сильно электроотрицательного элемента А и другим подобным атомом В:



Чем выше электроотрицательность атомов А и В, тем больше эффективные заряды δ^+ на атоме Н и δ^- на атоме В, а следовательно, тем сильнее между ними электростатическое взаимодействие и прочнее водородная связь.

Силы взаимодействия между молекулами, которые называют ван-дер-ваальсовыми или межмолекулярными, обусловлены тремя видами взаимодействия: ориентационное, индукционное и дисперсионное. С ростом отно-

сительных молярных масс силы межмолекулярного взаимодействия возрастают и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения веществ.

Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

В настоящее время *периодический закон* формулируется следующим образом: *«свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядра атомов элементов»*.

Периодичность в изменении свойств химических элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, является результатом периодического повторения структуры внешнего электронного слоя, что связано с последовательным заполнением атомных орбиталей в соответствии с принципом наименьшей энергии. Каждый элемент в одно и то же время обладает как набором сугубо индивидуальных свойств, связанных с особенностью строения его атомов, так и совокупностью свойств, сходных со свойствами его электронных аналогов.

Химический элемент – это вид атомов, характеризующихся определённым зарядом ядра равным порядковому номеру в периодической системе. Он может существовать как в форме изолированных атомов или ионов, так и в форме атомов и ионов в составе соединений с другими атомами.

Химические соединения состоят из атомов или ионов, находящихся в связанном состоянии, и характеризуются определённым составом и строением. Они могут существовать в различных формах и состояниях, в виде как кристаллов, так и изолированных молекул.

Периодическая система Д.И. Менделеева – это наглядное графическое изображение периодического закона. Наиболее распространена её так называемая короткопериодная форма.

В структуре таблицы (системы) выделяют периоды, группы и подгруппы.

Периодом называют горизонтальную совокупность элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра. Каждый период начинается s - элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня ns^1 и завершающийся р - элементом с конфигурацией внешнего электронного уровня ns^2np^6 (кроме первого периода, который заканчивается гелием – $1s^2$). Номер перио-

да определяется значением главного квантового числа внешнего электронного уровня. Первые три периода называют малыми и состоят они только из s- и p- элементов. Четыре остальных периода называют большими. В составе четвертого и пятого периодов появляются d- элементы, а в шестой и седьмой периоды входят f- элементы. В связи с закономерным изменением электронного строения атомов в пределах малых периодов свойства элементов изменяются резко, в больших периодах – медленно.

Группой называют совокупность элементов, расположенных в таблице вертикально в порядке возрастания заряда ядра. В периодической системе находится 8 групп т.к. на внешнем электронном уровне не может быть больше восьми валентных электронов. Каждая группа состоит из главной и побочной подгрупп. В состав главных подгрупп входят только s- или p- элементы, а побочных – d- и f- элементы (f- элементы вынесены в отдельные строки внизу таблицы). Атомы элементов одной подгруппы являются полными электронными аналогами, т.е. распределение валентных электронов по уровням полностью совпадает (за некоторыми исключениями, например Nb – $5s^1 4d^4$ вместо $5s^2 4d^3$). Атомы элементов группы в целом не являются полными электронными аналогами.

Рассмотрим характер изменения некоторых свойств элементов с изменением заряда ядра их атомов.

Радиусы атомов элементов и ионов – условные величины. Их обычно вычисляют из межатомных (межядерных) расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также и от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества.

Атомные радиусы в периоде с увеличением зарядов ядра в основном уменьшаются (что не исключает локальных максимумов) в связи с увеличением сил кулоновского притяжения. Радиусы одинаково заряженных ионов изменяются по такому же закону. В подгруппе с увеличением заряда ядра атомные и ионные радиусы, как правило, увеличиваются, что связано с увеличением числа электронных уровней.

Энергия ионизации (I) (потенциал ионизации) в периоде возрастает с ростом заряда ядра (хотя и не монотонно т.к. зависит от энергетического состояния электрона), в главных и третьей побочной подгруппах – убывает сверху вниз в связи с появлением нового энергетического уровня. В остальных побочных подгруппах энергия ионизации возрастает с ростом заряда ядра.

Сродством к электрону (E) – называют энергию, которая выделяется при присоединении дополнительного электрона к атому, иону или молекуле. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов. Сродство к электрону зависит не только от заряда атома, но и степени заполнения атомных орбиталей валентных уровней.

Электроотрицательность ($ЭО$) представляет собой обобщенную характеристику элемента, связанную не с электронами на отдельных орбиталях, а с внешними электронами вообще, определяемую как сумма энергии ионизации и сродства к электрону. Под электроотрицательностью понимают относительную характеристику способности атома, притягивать электронную пару. Относительная электроотрицательность в периоде возрастает и уменьшается в подгруппе с ростом заряда ядра. Относительную $ЭО$ по Полингу определяют как отношение $ЭО$ элемента к $ЭО$ атома лития.

Окислительная способность элемента меняется так же как и электроотрицательность, а восстановительная – наоборот.

Плотность простых веществ в периоде обычно проходит через максимум, лежащий примерно по середине периода и закономерно возрастает в подгруппе с ростом заряда ядра.

Основные свойства высших оксидов и гидроксидов элементов в периоде закономерно ослабевают, что связано с увеличением силы притяжения гидроксид-ионов к центральному атому с ростом заряда его ядра и уменьшением атомного радиуса, а в подгруппе, в основном, усиливаются, потому что атомный радиус элементов возрастает.

Кислотные свойства этих соединений изменяются в обратном направлении. Неметаллические свойства в периоде, как правило усиливаются слева направо, а в подгруппе – ослабевают сверху вниз, металлические – наоборот. Граница между металлами и неметаллами в таблице проходит по диагонали В-Ат таким образом, что все неметаллы находятся в верхней правой части таблицы (исключение составляют d- элементы).