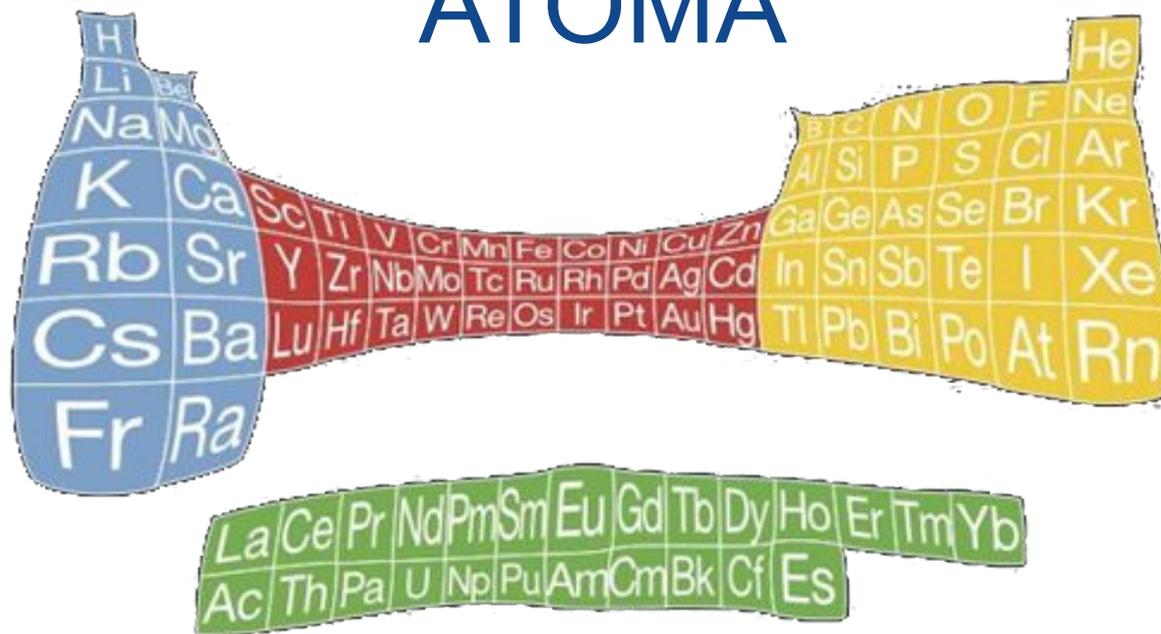


КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ СПБГЭТУ  
**ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ**

**ВЕЩЕСТВА**  
ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН  
В СВЕТЕ УЧЕНИЯ О СТРОЕНИИ  
АТОМА



ОСЕННИЙ СЕМЕСТР 2016-2017 УЧ.ГОД.

# Известные к середине 19в. элементы

Элемент	Атомный вес	Элемент	Атомный вес
Азот	14.008	Натрий	22.991
Алюминий	26.98	Никель	58.71
Барий	137.36	Ниобий	92.91
Бериллий	9.013	Олово	118.70
Бор	10.82	Осмий	190.2
Бром	79.916	Палладий	106.4
Ванадий	50.95	Платина	195.09
Висмут	209.00	Родий	102.91
Водород	1.0080	Ртуть	200.61
Вольфрам	183.86	Свинец	207.21
Железо	55.85	Селен	78.96
Золото	197.0	Сера	32.066
Иридий	192.2	Серебро	107.88
Иттрий	88.92	Стронций	87.63
Иод	126.91	Сурьма	121.76
Кадмий	112.41	Тантал	180.95
Калий	39.100	Теллур	127.61
Кальций	40.08	Титан	47.90
Кислород	16.0000	Торий	232.05
Кобальт	58.94	Углерод	12.011
Кремний	28.09	Уран	238.07
Литий	6.940	Фосфор	30.975
Магний	24.32	Хлор	35.457
Марганец	54.94	Хром	52.01
Медь	63.54	Церий	140.13
Молибден	95.95	Цинк	65.38
Мышьяк	74.91	Цирконий	91.22

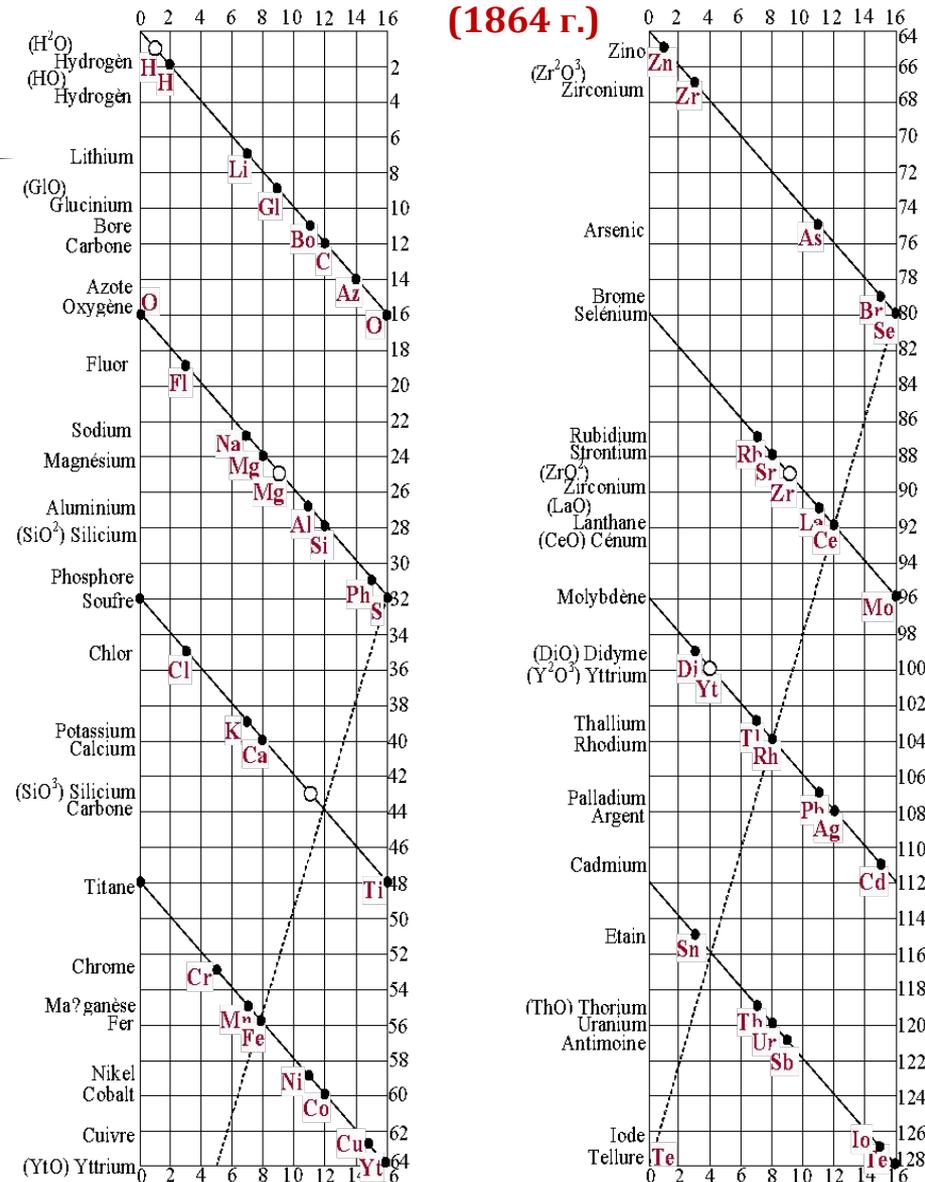
**ИТОГО: 54 элемента**

# Приведение элементов в порядок

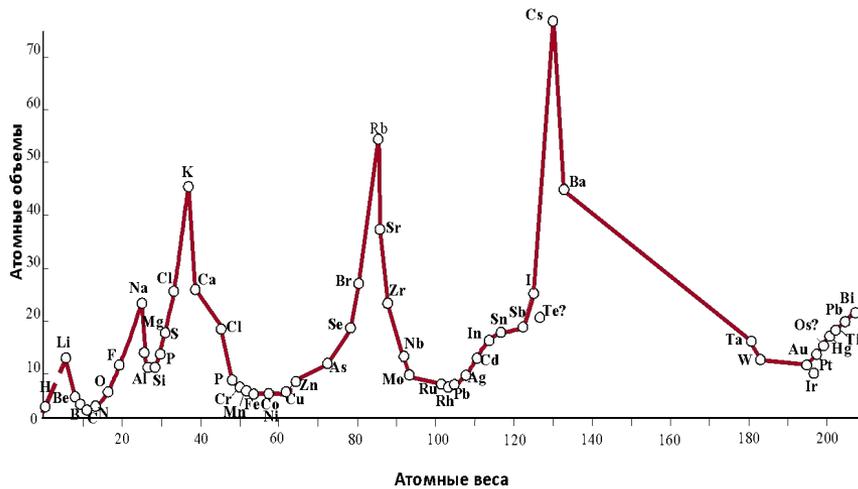
## «Закон октав» Ньюлендса (1864 г.)

	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№
H	1	F	8	Cl	15	Co	22	Br	29	Pd	36	Pt
Li	2	Na	9	K	16	Ni	23	Rh	30	Ag	37	Ir
Ga	3	Mg	10	Ca	17	Cu	25	Sr	31	Cd	38	Pb
B	4	Al	11	Cr	19	Zn	24	Sc	33	U	40	Th
C	5	Si	12	Ti	18	Y	26	Zr	32	Sn	39	Hg
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di	34	Sb	41	Bi
O	7	S	14	Fe	21	Sc	28	Ro	35	Te	43	Cs

## «Винтовой график» Бегуйе де Шанкуртуа (1864 г.)



## График Мейера (кривая атомных объемов элементов) (1870 г.)



Nota.-On a entouré d'un cercle les poids correspondant aux caractères numériques dits secondaires.

# Приведение элементов в порядок

**1869 г.** – статья в «Журнале русского химического общества»

**Д.И. Менделеев впервые подробно изложил основы Периодической системы элементов**

Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs	-	Tl
7	23	36	63,4	85,4	108	133		204
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	-	Pb
B	Al	-	-	-	Ur	-	-	Bi
C	Si	Ti	-	Zr	Sn	-	-	-
N	P	V	As	Nb	Sb	-	Ta	-
O	S	-	Se	-	Te	-	W	-
F	Cl	-	Br	-	J	-	-	-
19	35,5	58	80	190	127	160	190	220

H=1

Be=9,4 Mg=24

B=11 Al=27,4

C=12 Si=28

N=14 P=31

O=16 S=32

F=19 Cl=35,5

Li=7

Na=23

Ca=40

?=45

Ti=50

V=51

Cr=52

Mn=55

Fe=56

Ni=Co=59

Cu=63,4

Zn=65,2

?=68

?=70

As=75

Se=79,4

Br=80

Rb=85,4

Sr=87,6

Ce=92

Zr=90

Nb=94

Mo=96

Rh=104,4

Ru=104,4

Pl=106

Ag=108

Cd=112

Ur=116

Sn=118

Sb=122

Te=128?

I=127

Cs=133

Ba=137

?=180.

Ta=182.

W=186.

Pt=197,4

Ir=198.

Os=199.

Hg=200.

Au=197?

Bi=210

Tl=204

Pb=207

# Периодический закон Д.И. Менделеева

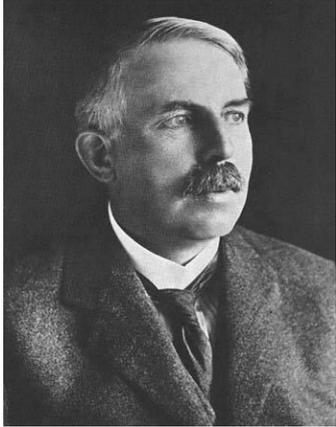
«Свойства простых тел, а так же формы  
и свойства соединений элементов  
находятся в прямой зависимости от  
**АТОМНЫХ ВЕСОВ**  
ЭЛЕМЕНТОВ»

# Строение атома

**Атом – мельчайшая неделимая частица вещества**

*В 1911 г. – планетарная модель*

*V век до нашей эры*



*Э. Резерфорд*

... Размещение электронов на стационарных орбитах было очень важным шагом в понимании строения атома...

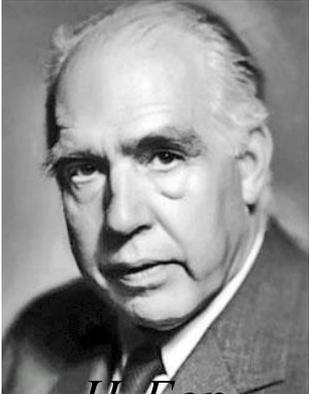
**противоречие с классической механикой:**

...при движении электрона по орбите он должен был терять потенциальную энергию и в конце концов "упасть" на ядро и атом должен был прекратить свое существование...



*Демокрит*

*В 1913 г. – постулаты Бора*



*Н. Бор*

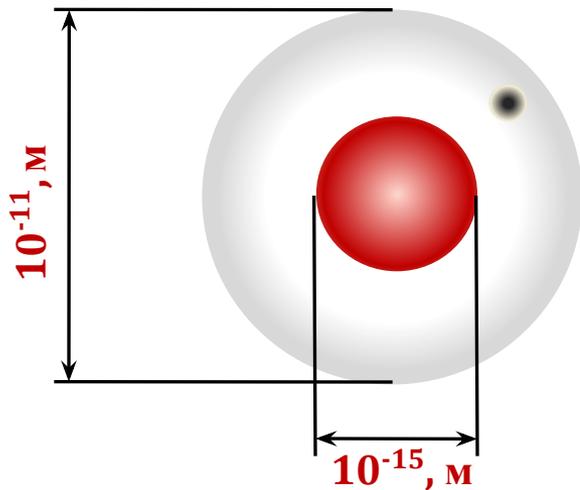
- электрон двигается по стационарным орбитам вокруг ядра
- при нормальных условиях не поглощал и не испускал энергию.

*1920 -е годы –*

*Л. де Бройль, В. Гейзенберг, Э. Шреденгер, П. Дирак*

# Строение атома

**Атом** – сложная электромагнитная система, включающая элементарные частицы - нуклоны (протоны, нейтроны) и электроны



Частица	Символ	Масса, а.е.м	Масса, г	Заряд, e
Протон	$1^1p$	1.0073	$1.67 \cdot 10^{-24}$	+1
Нейтрон	$1^0n$	1.0087	$1.67 \cdot 10^{-24}$	0
Электрон	$e^-$	0.00055	$9.1 \cdot 10^{-28}$	-1
Позитрон	$e^+$	0.00055	$9.1 \cdot 10^{-28}$	+1

**Ядро (протоны и нейтроны)** – определяют массу атома, заряд ядра и радиоактивные свойства

**Электроны** – определяют химические свойства

**Изотопы** – разновидности атомов одного и того же химического элемента, различающиеся массовыми числами, но имеющие одинаковый заряд ядра

**Устойчивость атомного ядра:**

«число нейтронов/число протонов»

Легкие элементы: ~ 1

Тяжелые элементы: ~ 1.6

# Квантово-механическая

## модель атома

1924 г.

$$\lambda = \frac{h}{mV}$$

...волновые и корпускулярные свойства квантовой частицы фундаментальным образом взаимосвязаны...

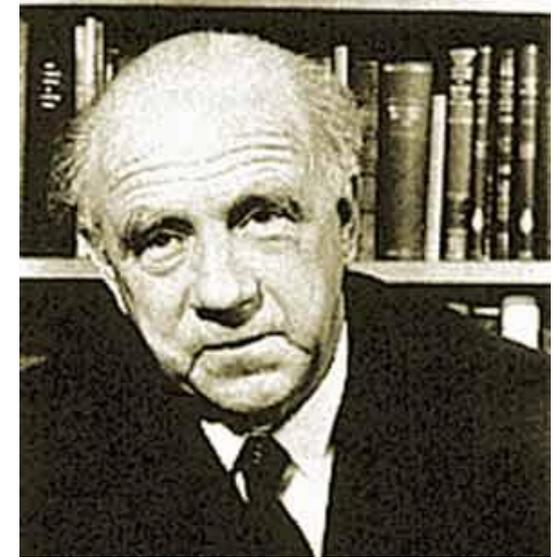


*Л. де Бройль*

## Принцип неопределенности

$$\Delta x \cdot \Delta V \geq \frac{h}{m}$$

1927 г.



*В. Гейзенберг*

# Квантово-механическая МОДЕЛЬ атома

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

Уравнение Шредингера

$$\left| \Psi(x, y, z) \right|^2$$

Величина, пропорциональная вероятности нахождения электрона в некотором объеме, окружающем точку с координатами  $x, y, z$ . **Электронная плотность**

Область пространства, в которой вероятность нахождения электрона составляет не менее 95%, называется

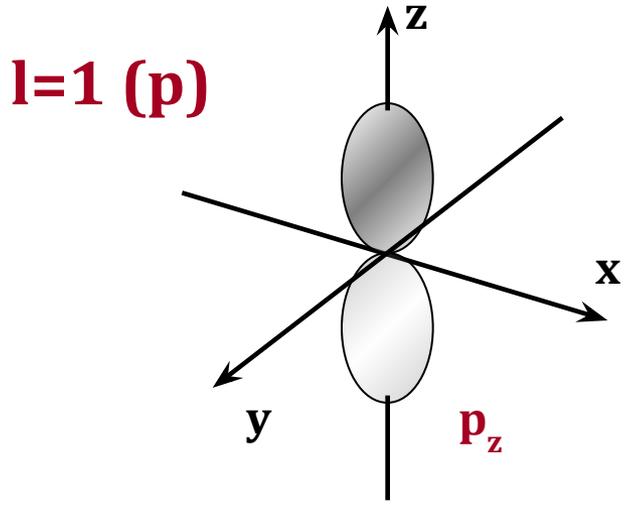
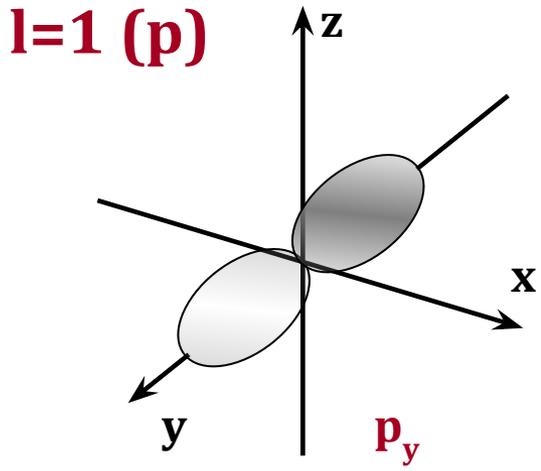
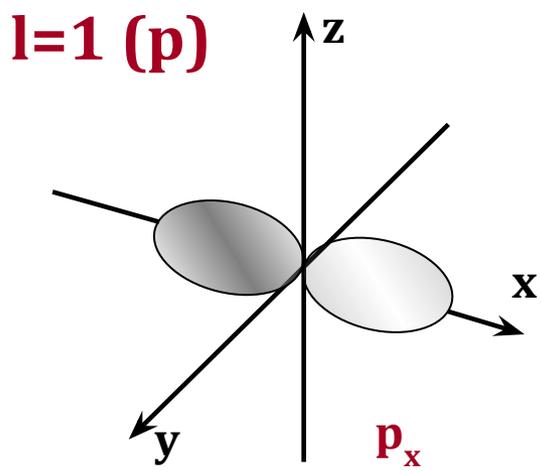
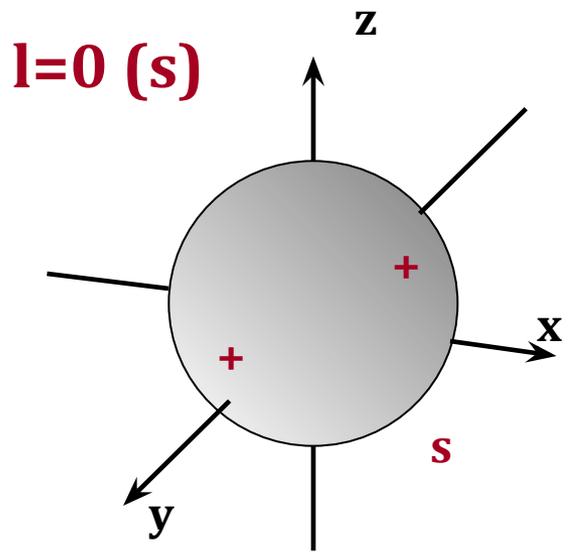
**атомной орбиталью**, она характеризуется определенной формой и расстоянием от ядра

Состояние электрона в атоме полностью определяется четырьмя квантовыми числами, три из которых **( $n, l, m_l$ )** характеризуют электронную орбиталь, а четвертое **( $m_s$ )** – собственный момент электрона

# Квантовые числа

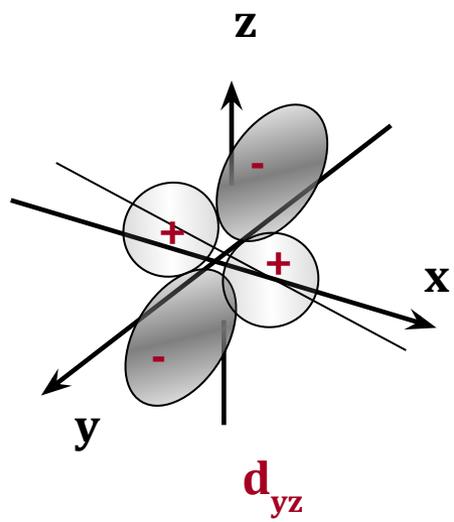
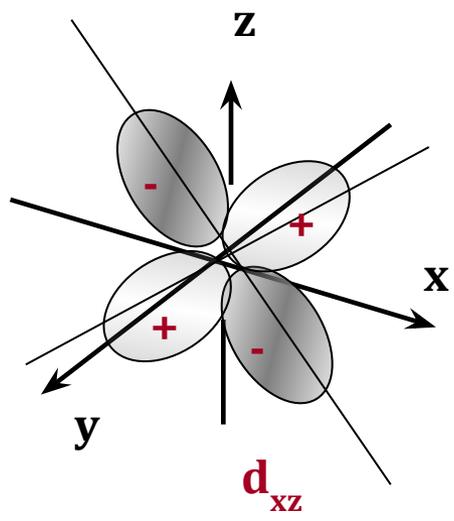
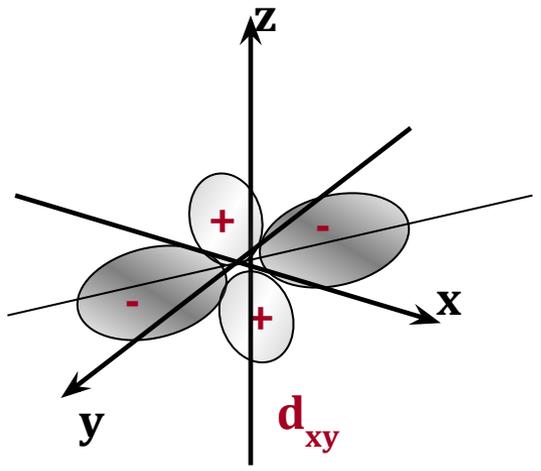
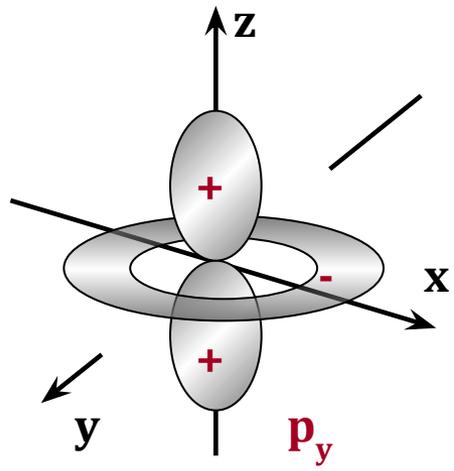
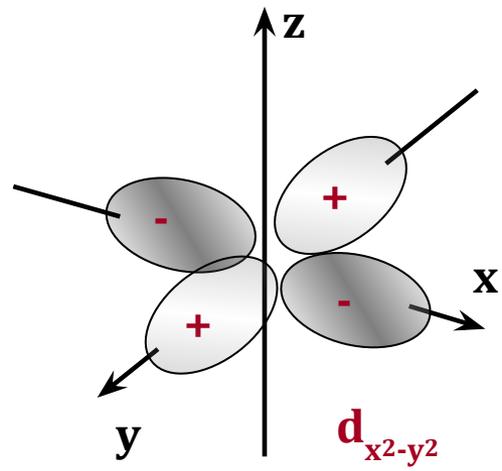
Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное ( $n$ )	1, 2, 3, ..., $\infty$	Энергия (E) уровня Среднее расстояние от ядра	$n=\infty$ - отсутствует взаимодействие с ядром. $E = 0$
Орбитальное ( $l$ )	0, 1, ..., (n-1) Всего n значений для данного n	Орбитальный момент количества движения – форма орбитали	Обычно используются буквенные символы: l: 0 1 2 3 4 s p d f g
Магнитное ( $m_l$ )	-l, ..., 0, ..., +l Всего $2l+1$ значение для данного l	Ориентация момента количества движения – расположение орбитали в пространстве	При помещение в магнитное поле орбитали с разными $m_l$ имеют разную энергию
Спиновое ( $m_s$ )	$\pm 1/2$ Не зависит от свойств орбитали	Ориентация собственного магнитного момента электрона	Обозначают $\uparrow$ или $\downarrow$

# Форма орбиталей



# Форма орбиталей

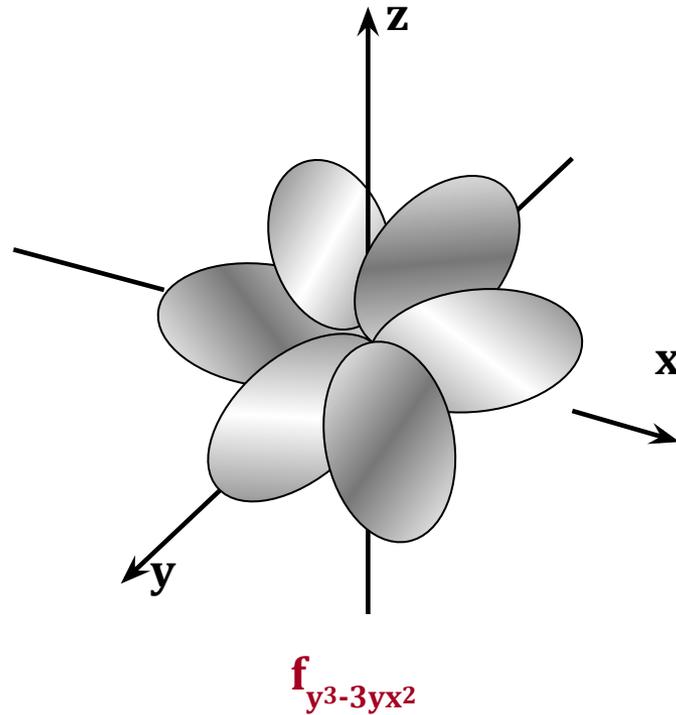
$l=2$  (d)



# Форма орбиталей

$l=3$  (f)

Пример **ОДНОЙ** из  
семи орбиталей



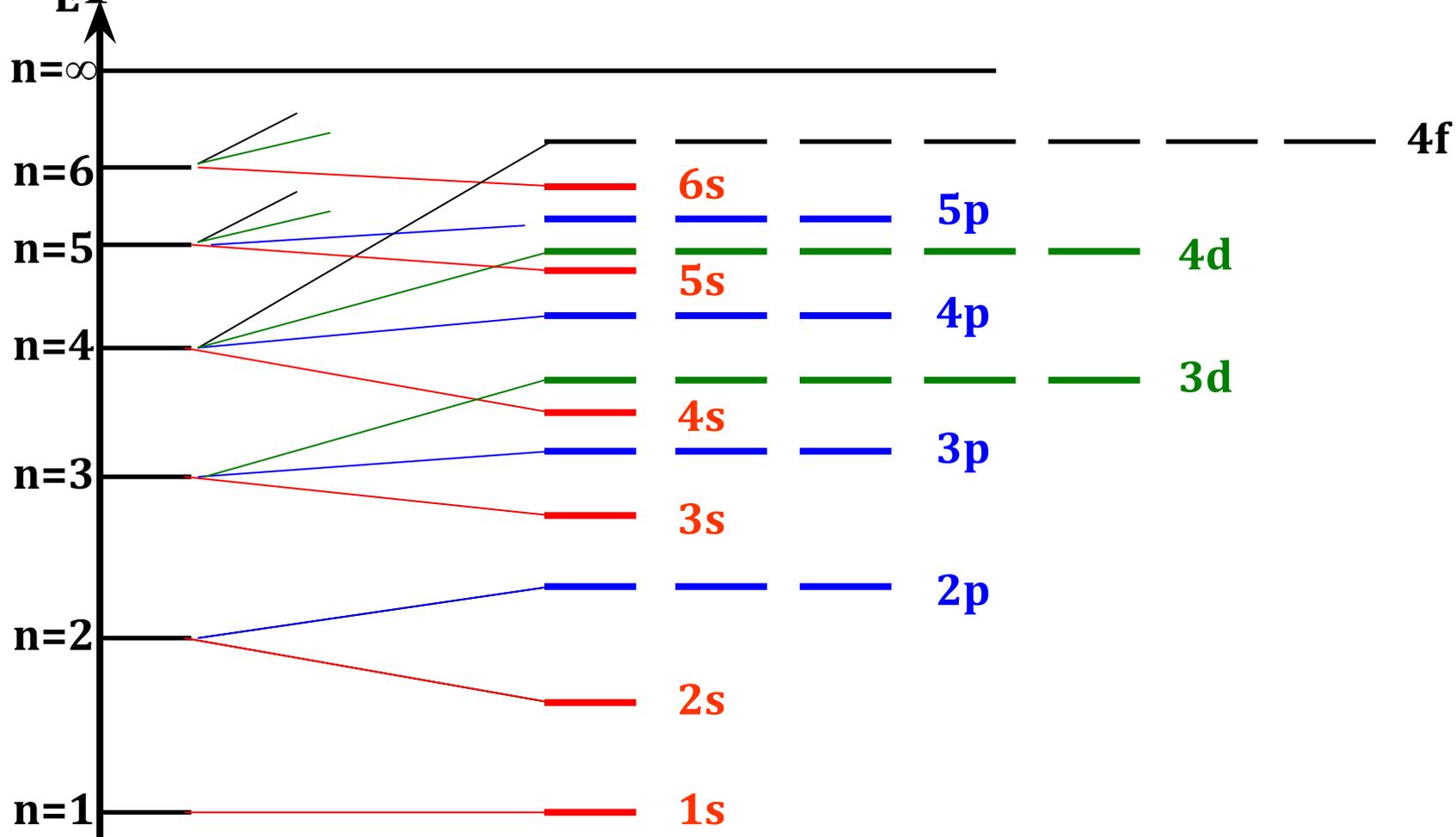
# Основные принципы заполнения орбиталей электронами

**$Z_{\text{эфф}}$  – на электрон внешнего уровня действует заряд меньшего истинного заряда ядра**

- 1. В многоэлектронном атоме подуровни имеют различную энергию. Для одноэлектронного приближения их распределение по энергиям показано далее...**
- 2. Зависимость энергии орбитали от заряда ядра носит сложный немонотонный характер**

# Распределение орбиталей водородоподобного атома по

## ЭНЕРГИЯМ



# Основные принципы заполнения орбиталей электронами

## 1. Принцип наименьшей энергии

В многоэлектронном атоме стабильной является такая конфигурация, для которой достигается минимум полной энергии. В первую очередь заполняются орбитали с наименьшей энергией, т.е. выполняется последовательность:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d < 5f$$

Энергия орбиталей увеличивается в порядке возрастания суммы квантовых чисел  $n+l$ , а при одинаковой сумме этих чисел – в порядке возрастания главного квантового числа

**(Правило Клечковского)**

# Основные принципы заполнения орбиталей электронами

## 2. Принцип Паули

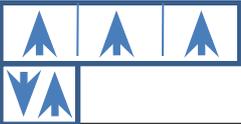
В атоме не существует двух электронов, состояние которых описывается одинаковым набором квантовых чисел  $(n, l, m_l, m_s)$ .

Следовательно на одной орбитали (она характеризуется тремя квантовыми числами  $(n, l, m_l)$ ) может находиться не более двух электронов с разными значениями спинового квантового числа ( $\uparrow$  и  $\downarrow$ ).

## 3. Правило Хунда

В пределах одного подуровня (т.е. на орбиталях с одним и тем же значением  $l$ ) Электроны распределяются так, чтобы суммарный спин ( $\Sigma m_s$ ) был максимален.

# Примеры построения электронных конфигураций атомов

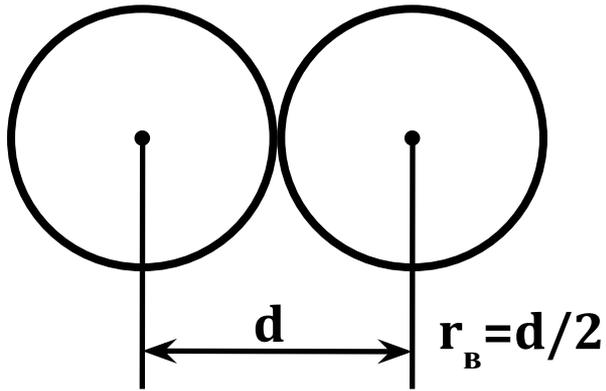
Элемент	Электронная конфигурация	Применяемые правила
${}^2\text{He}$	$1s^2$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Принцип наименьшей энергии</li> <li>2. Принцип Паули</li> </ol>
${}^3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Принцип наименьшей энергии</li> <li>2. Принцип Паули</li> </ol>
${}^7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$ 	Правило Хунда: на 2p-орбитали расположены три электрона с одинаковыми спиновыми квантовыми числами
${}^{19}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	Принцип наименьшей энергии: $E_{4s} < E_{3d}$
${}^{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ 	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Правило Хунда</li> <li>2. «Проскок электрона» - переход одного s-электрона на d-орбиталь, так как симметричные конфигурации d5 и d10 очень устойчивы</li> </ol>
${}^{57}\text{La}$	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Указываются только валентные электроны.</li> <li>2. «Аномалия» (<math>5d^1</math>, а не <math>4f^1</math>) связана с близостью по энергии соответствующих орбиталей</li> </ol>

# Основные характеристики атомов

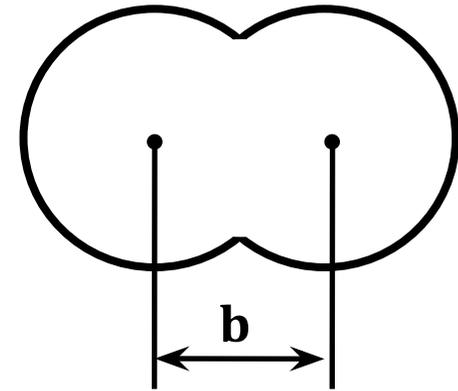
- Размер атома
- Энергетические характеристики, включая потенциал ионизации и сродство к электрону
- Спектральные характеристики  
(спектры испускания и поглощения)
- Магнитные свойства

# Атомные радиусы

Ван-дер-Ваальсов радиус ( $r_v$ )

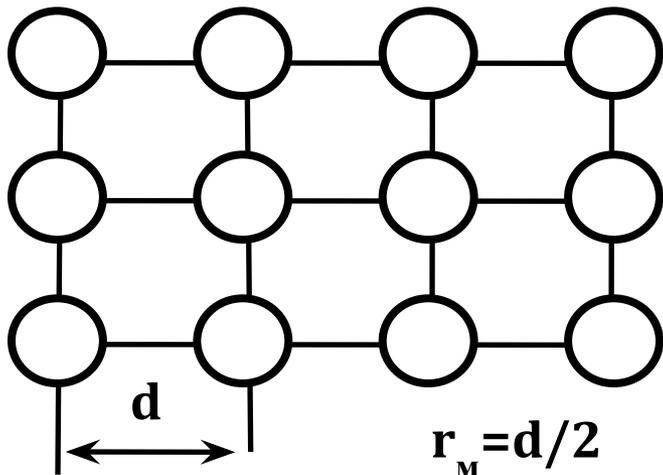


Ковалентный радиус ( $r_k$ )

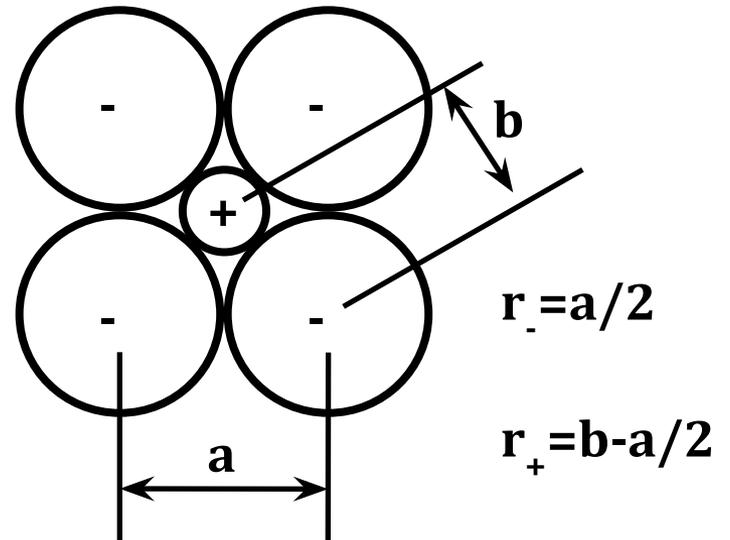


$b$  – длина связи

Металлический радиус ( $r_M$ )



Ионные радиусы



# Потенциал ионизации

Минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из атома, находящегося в основном состоянии



- ПЕРВЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ИОНИЗАЦИИ ( $I_1$ )

$$I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$$

# Сродство к электрону

Способность атома присоединять электрон с образованием отрицательно заряженного иона количественно характеризуется изменением энтальпии (энергии) процесса



- СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ ( $A_e$ )

# Магнитный момент

$\mu_{\text{эфф}}$  – Эффективный магнитный момент

$Z < 30$  – основной вклад: собственный магнитный

$$\mu_{\text{эфф}} = 2 \sqrt{S(S+1)}$$

момент электрона  $\mu_B$

$S = \sum m_s$  – суммарный спин атома

Т.к. в суммарный спин атома вклад вносят только неспаренные электроны ( $n$ ), то

$$\mu_{\text{эфф}} = 2 \sqrt{n(n+2)}$$

$Z \gg 30$  – основной вклад: спин-орбитальное взаимодействие

$\mu_{\text{эфф}} = 0$  (атом или ион, все электроны которого спарены)

*ДИАМАГНЕТИК*

$\mu_{\text{эфф}} \neq 0$  (атом или ион, имеющий неспаренные электроны)

*ПАРАМАГНЕТИК*

*К*

# Периодический закон

## Д.И. Менделеева

Li	Na	K	Cu	Rb	Ag	Cs		
7	23	36	63,4	85,4	108	133		204
Be	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd	Ba	-	Pb
B	Al	-	-	-	Ur	-	-	Bi
C	Si	Ti	-	Zr	Sn	-	-	-
N	P	V	As	Nb	Sb	-	Ta	-
O	S	-	Se	-	Te	-	W	-
F	Cl	-	Br	-	J	-	-	-
19	35,5	58	80	190	127	160	190	220

H=1

*«Свойства простых тел, а так же формы и свойства соединений элементов находятся в прямой зависимости от атомных весов элементов»*

1869 г. - статья в журнале Русского Химического общества»

Ti=50	Zr=90	?=180.			
V=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	Pt=106	Os=199			
Cu=63,4	Ag=108	Hg=200.			
Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112		
B=11	Al=27,4	?=68	Ur=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=35,5	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	

# Периодический закон

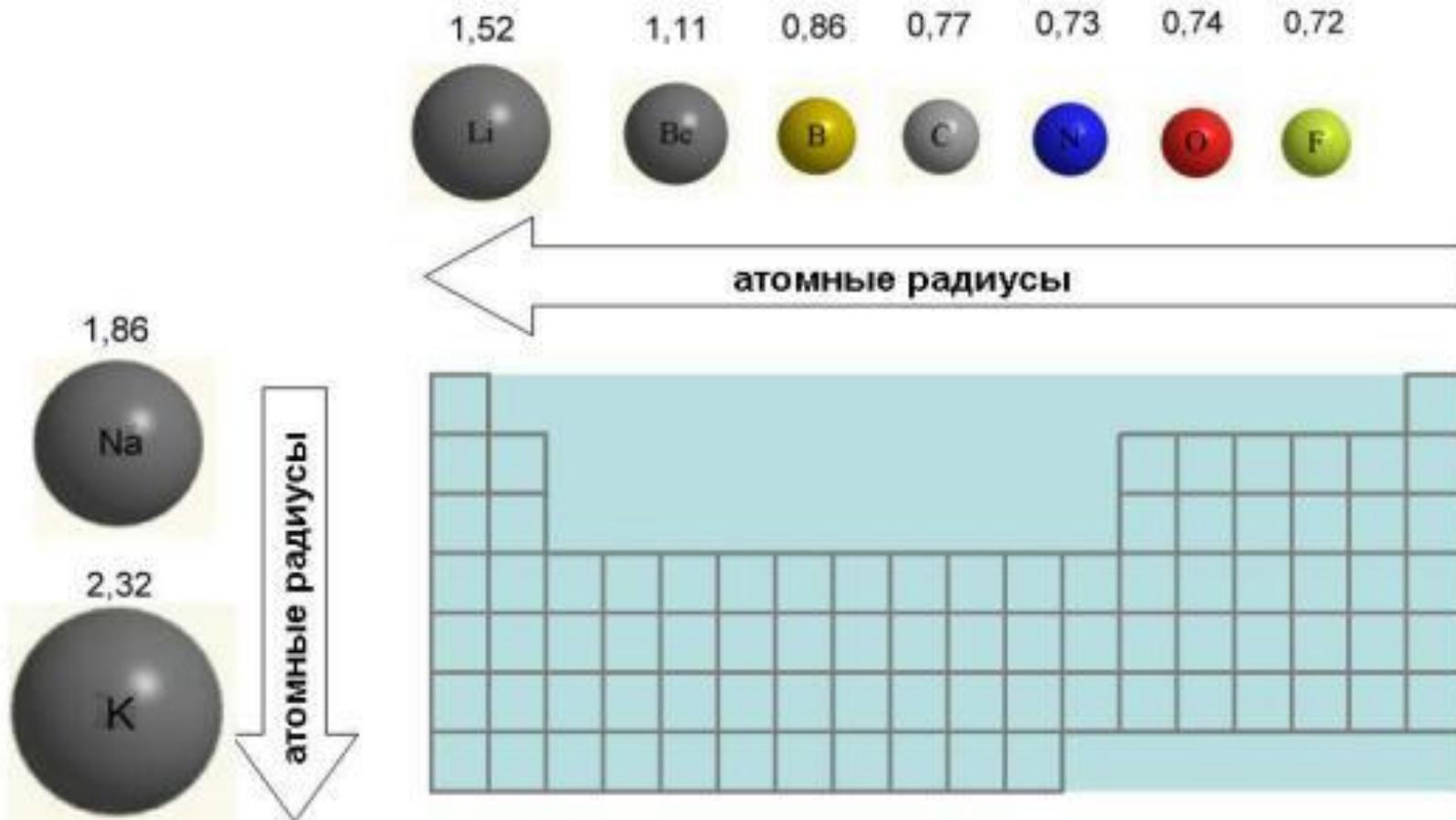
**Д.И. Менделеева**

*«Свойства простых тел, а так же формы и свойства соединений элементов находятся в прямой зависимости от атомных весов элементов»*

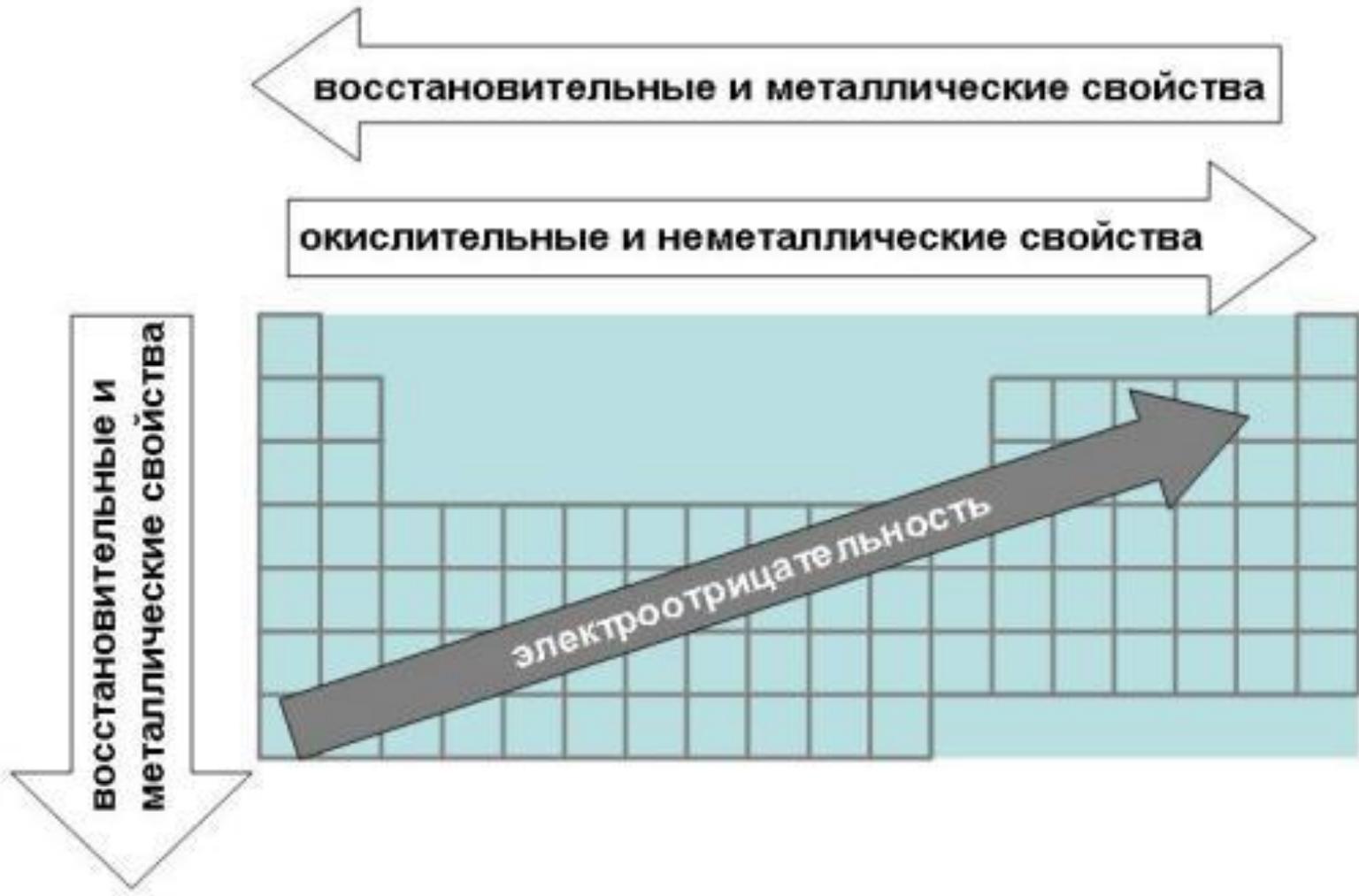
*1869 г. – статья в «Журнале русского химического общества»*

**«Свойства простых веществ, а так же  
формы и свойства соединений  
элементов находятся в периодической  
зависимости  
от заряда ядра атомов элементов»**

# Периодическая система элементов



# Периодическая система элементов



**Спасибо за внимание**