

Лекция 12

Строение атома и периодическая система элементов

Периодический закон Д.И. Менделеева (1871 г.):

Свойства элементов, а поэтому и свойства, образуемых ими простых и сложных тел, стоят в периодической зависимости от их атомного веса.

В современной трактовке закона «...от заряда ядра атомов элементов», т. е. электронное строение атомов определяется зарядом их ядер.

Согласно модели атома электроны располагаются на энергетических уровнях и подуровнях вокруг ядра.

Область пространства около ядра, где с вероятностью 90% может находиться электрон, называется **электронным облаком**.

Состояние электрона в атоме характеризуется определенными значениями квантовых чисел:

- 1) n - главное квантовое число характеризует энергетическое состояние электрона (энергетический уровень) и определяет размер электронного облака. $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
- 2) l – орбитальное (побочное, азимутальное) квантовое число характеризует энергетический подуровень и определяет форму электронного облака. $l = s, p, d, f (0, 1, 2, 3)$.
- 3) m - магнитное квантовое число определяет ориентацию электронного облака в пространстве. m может принимать целочисленные значения от $+l$ до $-l$, то есть $m = 2l + 1$.
- 4) m_s или S – спиновое квантовое число (или спин) определяет собственное состояние электрона, может иметь только два значения: $S = +1/2$ или $S = -1/2$.

Между положением элемента в периодической системе и строением атома этого элемента существует взаимно-однозначное соответствие, т.е. координаты элемента в периодической системе определяют строение атома, и наоборот, по строению атома можно определить его положение в периодической системе.

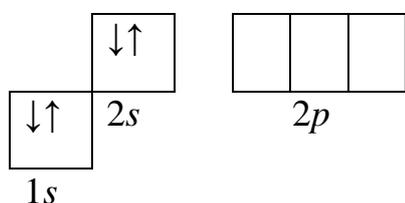
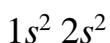
Для каждого **элемента** в периодической системе существует **пять характеристик**:

- порядковый номер Z ,
- атомная масса A , номер периода,
- номер группы,
- подгруппа (главная или побочная).

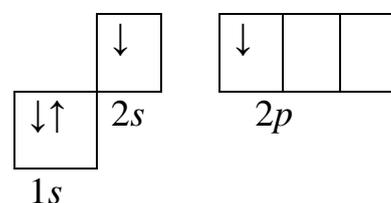
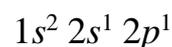
С точки зрения строения атома **порядковый номер** показывает число протонов в ядре.

Основным или нормальным состоянием атома называется состояние, отвечающее минимальному запасу энергии, т.е. электроны занимают энергетические состояния с меньшей энергией. При затрате энергии (например, при воздействии светового излучения) электроны могут переходить в пределах одного энергетического уровня на более высокий энергетический подуровень. Атом переходит в **«возбуждённое» состояние**. Например, для атома бериллия Be:

Основное состояние



Возбуждённое состояние



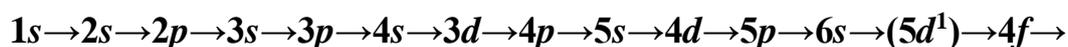
В основе последовательности заполнения многоэлектронного атома лежит **принцип наименьшей энергии**, согласно которому в первую очередь заполняются орбитали с минимальным уровнем энергии.

Реализация этого принципа осуществляется на основе **правил Клечковского**:

согласно **первому правилу**, атомные орбитали заполняются электронами в порядке увеличения суммы $(n + l)$;

согласно **второму** – при равенстве суммы $(n + l)$ для различных энергетических уровней в первую очередь заполняются орбитали, имеющие меньшее значение главного квантового числа n .

Приложение этих правил к многоэлектронному атому приводит к следующей последовательности заполнения его энергетических уровней и подуровней:



Номер группы для элементов главных подгрупп указывает на число электронов на внешнем энергетическом уровне и на высшую положительную степень окисления.

Для элементов побочных подгрупп номер группы указывает только на высшую положительную степень окисления, число же электронов на внешнем энергетическом уровне может быть 1 или 2.

Все элементы в периодической системе делятся на электронные семейства:

s - элементы; к s – элементам относятся элементы главных подгрупп, а также водород и гелий;

p - элементы; к p – элементам относятся элементы главных подгрупп III...VIII групп, кроме водорода и гелия;

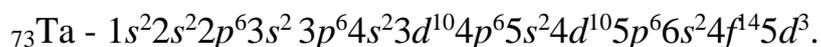
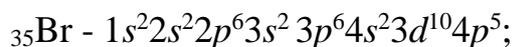
d - элементы; к d – элементам относятся элементы побочных подгрупп I...VIII групп;

f – элементы; к f – элементам относятся элементы вторых побочных подгрупп (лантаноиды и актиноиды).

Валентными электронами являются для:

- S и p – семейства: электроны внешнего уровня;
- d – семейства: электроны внешнего уровня s – подуровня и предвнешнего уровня d – подуровня;
- f – семейства: электроны внешнего уровня s – подуровня и предвнешнего уровня d – подуровня и предпредвнешнего уровня f – подуровня.

Например, **электронные формулы** для элементов № 35 (Br) и № 73 (Ta) имеют следующий вид:



Графическая схема для указанных элементов имеет следующий вид:

${}_{35}\text{Br}$

	s				p					d				
$n=4$	↑↓	↑↓	↑↓	↑										
$n=3$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
$n=2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
$n=1$	↑↓													

${}_{73}\text{Ta}$

s

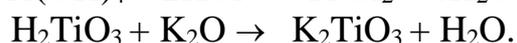
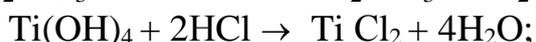
<i>n</i> =6	↑↓	<i>p</i>						<i>d</i>								<i>f</i>									
<i>n</i> =5	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑																		
<i>n</i> =4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓							
<i>n</i> =3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																
<i>n</i> =2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓																					
<i>n</i> =1	↑↓																								

Бром находится в VII группе, главной подгруппе (VIIA), поэтому все валентные электроны у него находятся на внешнем энергетическом уровне. Следовательно, Br – неметалл, оксид брома (VII) Br_2O_7 проявляет свойства кислотного оксида, соответствующий ему гидроксид – бромная кислота HBrO_4 , соль – пербромат натрия NaBrO_4 . Так как на внешнем энергетическом уровне 7 электронов, то, приобретая один электрон, бром имеет низкую степень окисления –1. Соединения, соответствующие Br^- : HBr , KBr .

Тантал – *d*-элемент, поэтому он может проявлять переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, причем характер их зависит от степени окисления. Для тантала наиболее типичны соединения, в которых их степень окисления равна +5. Оксид тантала (V) проявляет свойства кислотного оксида, его формула Ta_2O_5 , соответствующий ему гидроксид – танталовая кислота HTaO_3 , соль – KTaO_3 . Низшая степень окисления для тантала +2. Оксид и гидроксид тантала (II) проявляют основные свойства. Соединения, соответствующие Ta^{2+} : TaO , Ta(OH)_2 , $\text{Ta(NO}_3)_2$.

Таким образом, **строение внешних электронных уровней определяет формы и свойства его соединений.**

Еще один пример: для атома № 22 **Титан** имеет электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$, это *d*-элемент. Обладает всего четырьмя валентными электронами, поэтому его высшая степень окисления +4. Оксид, отвечающий этой степени окисления, – TiO_2 , имеет амфотерный характер (с преобладанием основных свойств), поэтому соответствующий ему гидроксид может быть записан в двух формах: Ti(OH)_4 или H_2TiO_3 , соответственно он образует соли при взаимодействии как с кислотами, так и со щелочами:



Низшая степень окисления Ti (как у большинства *d*-элементов) +2. Оксид TiO имеет основной характер, гидроксид Ti(OH)₂ образует соли только с кислотами, например, TiSO₄ или TiCl₂.

Свойства элементов, определяемые строением внешних электронных слоев атомов, закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. При этом сходство электронных структур порождает сходство свойств элементов-аналогов, но не тождественность этих свойств. Поэтому при переходе от одного элемента к другому в группах и подгруппах наблюдается не простое повторение свойств, а их закономерное изменение. В частности, химическое поведение атомов элементов проявляется *в их способности терять и приобретать электроны, т.е. в их способности к окислению и восстановлению.*

Количественной *мерой способности атома терять электроны* является *энергия ионизации I*, а *мерой способности их приобрести – энергия сродства к электрону E*.

Энергия ионизации I – это энергия, которую нужно затратить для отрыва электрона от атома с превращением его в положительный ион. Энергия ионизации служит *характеристикой восстановительной активности или мерой металличности элемента*. Наименьшими значениями энергии ионизации обладают *s*-элементы первой группы (Li, Na, K, Rb, Cs). С увеличением порядкового номера элементов главных подгрупп *энергия ионизации I* возрастает в группе и периоде.

Энергия сродства к электрону E – это энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к свободному атому с образованием отрицательно заряженного иона. Энергия сродства к электрону – это *характеристика окислительной активности или мера неметалличности элемента*. Для металлов она близка к нулю или отрицательна (т. е. присоединение электрона энергетически невыгодно).

Характер изменения величин *I* и *E* при переходе от одного периода к другому повторяется, причем в основе этих изменений лежит изменение электронной конфигурации атома. Так, завершенные электронные слои, соответствующие атомам инертных газов, обнаруживают повышенную устойчивость и повышенное значение потенциалов ионизации в пределах периода.

Электроотрицательность χ является мерой способности атома данного элемента *оттягивать на себя электроны* по сравнению с атомами других элементов *в соединении*. Согласно одному из определений, электроотрицательность атома может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону.

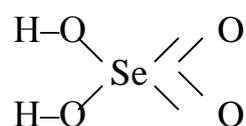
В периодах наблюдается общая тенденция роста электроотрицательности элемента, а в подгруппах – ее снижение.

Наименьшими значениями электроотрицательности обладают *s*-элементы I группы, а наибольшими – *p*-элементы VII группы (самая большая величина у фтора).

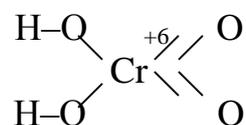
Электроотрицательность одного и того же элемента может меняться в зависимости от валентного состояния, гибридизации, степени окисления и пр. Электроотрицательность существенно влияет на характер изменения свойств соединений элементов.

Так, *например*, серная кислота проявляет более сильные кислотные свойства, чем ее химический аналог – селеновая кислота, поскольку в последней центральный атом селена из-за меньшей по сравнению с атомом серы электроотрицательности не так сильно поляризует связи Н–О в кислоте, что и означает ослабление кислотности.

Графическая формула селеновой кислоты имеет вид



Другой *пример*: гидроксид хрома (II) и гидроксид хрома (VI). Гидроксид хрома (II) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ проявляет основные свойства в отличие от гидроксида хрома (VI) хромовой кислоты H_2CrO_4 , поскольку степень окисления хрома +2 обуславливает слабость кулоновского взаимодействия Cr^{2+} с гидроксид-ионом и легкость отщепления этого иона, т.е. проявление основных свойств. В то же время высокая степень окисления хрома +6 в гидроксиде хрома (VI) обуславливает сильное кулоновское притяжение между гидроксид-ионом и центральным атомом хрома и невозможность диссоциации по связи $\text{Cr}^{+6} - \text{OH}$. С другой стороны, высокая степень окисления хрома в гидроксиде хрома (VI) усиливает его способность притягивать электроны, т.е. электроотрицательность, что обуславливает высокую степень поляризации связей Н–О в этом соединении, являясь предпосылкой увеличения кислотности. Графическая формула хромовой кислоты имеет вид



Следующей *важной характеристикой атомов является их радиус*.

В периодах радиусы атомов металлов с ростом порядкового номера элемента *уменьшаются*, т.к. с ростом порядкового номера элемента в пределах периода возрастает заряд ядра, а, следовательно, и уравновешивающий его общий заряд электронов; как следствие, возрастает и кулоновское притяжение электронов, что приводит в конечном счете к уменьшению расстояния между ними и ядром. Наиболее рельефно снижение радиуса наблюдается у элементов малых периодов, у которых происходит заполнение электронами внешнего энергетического уровня.

В больших периодах у d- и f-элементов наблюдается более плавное *снижение радиусов* при увеличении заряда ядра атома. В пределах каждой подгруппы элементов радиусы атомов, как правило, увеличиваются сверху вниз, так как такое смещение означает переход на более высокий энергетический уровень.

Влияние радиусов ионов элементов на свойства образуемых ими соединений *можно проиллюстрировать* на примере возрастания кислотности галогенводородных кислот в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$.

В этих соединениях сила кулоновского притяжения зависит от кулоновского радиуса, представляющего собой сумму радиусов ионов галогена и водорода. Очевидно, что с ростом радиуса галогена сила кулоновского притяжения снижается, что делает отщепление протона более выгодным.

Определим *изменение металлических свойств элементов в главных и побочных подгруппах* периодической системы *с увеличением заряда ядра атома элемента*. Главные подгруппы в группах периодической системы образуют s- и p-элементы, а побочные – d-элементы.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атома элемента увеличивается радиус атома элемента, так как в этом направлении возрастает число электронных слоев в атоме элемента. Поэтому в главной подгруппе сверху вниз нарастают металлические (восстановительные) свойства элементов.

В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму происходит увеличение радиуса атома элемента, а при переходе от второго элемента к третьему даже некоторое уменьшение. Это объясняется f-лантаноидным сжатием. Поэтому в побочных подгруппах с увеличением заряда ядра уменьшаются металлические свойства (за исключением побочной подгруппы третьей группы).

Поэтому *в пределах одной группы* свойства элементов главной и побочных подгрупп различны. Различия в свойствах элементов главных и побочных подгрупп значительны для первой группы, затем оно ослабевает. Так, элементы главной и побочной подгрупп третьей группы сравнительно близки по свойствам. Затем это различие в свойствах вновь усиливается и делается очень существенным в седьмой группе, где элементы подгруппы марганца сильно отличаются от галогенов.

K	4,34	-0,47	0,91
Li	5,39	-0,59	0,97
Mg	7,65	(0,22)	1,23
Mn	7,44	(0,97)	1,60
Mo	7,10	-1,18	1,30
N	14,53	(0,21)	3,07
Na	5,14	-0,34	1,01
Nb	6,88	-1,13	1,23
Ni	7,63	-1,28	1,91
O	13,62	-1,47	3,50
P	10,49	-0,80	2,10
Pa	5,89	-	1,14
Re	7,88	-0,15	1,46
S	10,36	-2,08	2,60
Sb	8,64	-1,05	1,82
Se	9,75	-2,02	2,48
Si	8,15	-1,38	1,74
Sr	5,69	(1,51)	0,99
Tc	7,28	-0,73	1,36
Te	9,01	-1,96	2,01
Th	6,08	-	1,11
V	6,74	-0,64	1,45
Xe	12,13	(0,45)	-