

Лекция 3

3. Строение электронной оболочки многоэлектронных атомов.

Так как при химических реакциях ядра реагирующих атомов остаются без изменения, то физические и химические свойства атомов зависят, прежде всего, от строения электронных оболочек атомов.

Распределение электронов в многоэлектронных атомах определяется квантовые числами n , ℓ , m_ℓ , m_s , а также: 1) принципом Паули, 2) правилом Гунда и 3) принципом наименьшей энергии.

3.1. Принцип Паули

В 1925 году, шведский физик В. Паули установил правило, названное впоследствии принципом Паули (или запретом Паули):

В атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковыми свойствами, то есть одинаковыми 4 квантовыми числами.

Хотя бы одно из квантовых чисел n , ℓ , m_ℓ должны обязательно различаться спинами, у одного $m_s = -1/2$.

Следствия из принципа Паули.

1. Максимальное число электронов на атомной орбитали - два, спины их антипараллельны. Графически это изображается $\uparrow\downarrow$.

$N_m = 2$ – максимальное число электронов на АО.

2. Максимальное число электронов в подуровне (s, p, d, f) $N_\ell = 2(2\ell + 1)$, где $(2\ell + 1)$ число АО в подуровне.

$$\ell = 0, 1, 2, 3$$

s p d f

Максимальное число электронов в подуровнях:

На s-подуровне – 2, обозначаются s^2

На p-подуровне – 6, обозначается p^6

На d-подуровне – 10, обозначается d^{10}

На f-подуровне – 14, обозначается f^{14}

3. Максимальное число электронов в уровне.

$N_n = 2n^2$, где n^2 - число АО в уровне, т.е. максимальное число электронов с одинаковым квантовым числом выражается суммой.

$$N_n = \sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} 2(2\ell + 1) = 2(1 + 3 + 5 \dots) = 2n^2$$

Чтобы отразить, к какому уровню относиться данная орбиталь, пользуются следующей записью: $1s^2, 2p^6, 3p^6, 4d^{10}$ и т.д., где числа 1, 2, 3, 4 отвечают главному квантовому числу n (номеру уровня), s, p, d – подуровни степени – электроны.

Такой метод записи состояния электронов в атоме дает возможность описать конфигурацию электронной оболочки, т.е. распределение электронов

по энергетическим уровням и подуровням, и атом в целом электронными формулами.

Например, для атомов можно написать:

1. H ($z=1$)- $1s^1$
2. He ($z=2$)- $1s^2$
3. Li ($z=3$)- $1s^2 2s^1$
4. Be ($z=4$)- $1s^2 2s^2$
5. B ($z=5$) - $1s^2 2s^2 2p^1$ и т.д.

Электронные формулы записываются исходя из следующего:

- 1) Уровни заполняются от 1 к 7, а подуровни в последовательности $s \rightarrow p \rightarrow d \rightarrow f$.
- 2) В виде числового коэффициента проставляется номер энергетического уровня, внешний уровень соответствует n (№периода)
- 3) Буквами s, p, d, f обозначаются подуровни, число их равно номеру уровня:

$$n = 1 \rightarrow s$$

$$n = 2 \rightarrow s, p$$

$$n = 3 \rightarrow s, p, d$$

$$n = 4 \rightarrow s, p, d, f$$
- 4) Число электронов в подуровне обозначается в виде показателя степени: $s^{1-2}; p^{1-6}; d^{1-10}; f^{1-4}$

Суммарное число электронов = z – порядковому номеру элемента в таблице Менделеева.

3.2. Электронно-графический метод описания электронной оболочки атома. Правило Гунда.

Недостатком электронных формул является использование только 2-х квантовых чисел n и ℓ . Электронно-графический метод (метод квантовых ячеек) более полно описывает состояние электронов в атомах, используя при этом все 4 квантовых числа.

На s -орбиталях первого и второго энергетических уровней согласно принципу Паули размещается по 2 электрона с антипараллельными спинами. Стрелками \uparrow, \downarrow указываются электроны на АО.

Согласно правилу Гунда электроны данного подуровня стремятся занять атомные орбитали по одному, что достигается одинаковой ориентацией спинов или суммарный спин электронов в данном подуровне должен быть максимальным.

$$\sum m_s 2p \text{ подуровня равно } +1/2 + 1/2 = 1$$

Электронные уровни, предшествовали наружному называются атомным остовом, который часто в электронных формулах не указывается, т.е. их можно записать кратко, например, для атома ${}_{6}\tilde{N} 2s^2 2p^2$ или $[He]2s^2 2p^2$

3.3. Спиновая теория валентности. Основное и возбужденное состояние атома.

Согласно спиновой теории валентности в образовании химической связи участвуют неспаренные электроны. Спаренные электроны валентны потенциально.

У атома ${}_6\tilde{N}$ два неспаренных электрона, но в подавляющем большинстве химических соединений углерод 4-х валентен. Для проявления валентности 4, атом углерода необходимо перевести в возбужденное состояние, что достигается сообщением ему энергии. При этом один из s-электронов 2-го уровня перескакивает на p-орбиталь.

Электрон промотирован из состояния 2s в состояние 2p. Электронная формула атома углерода в возбужденном состоянии записывается $\tilde{N}^* 1s^2 2s 2p^3$ или $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

Возбуждение атома возможно в том случае, если в пределах одного и того же уровня имеются вакантные, т.е. не заселенные электронами атомные орбитали.

Валентность атомов определяется числом неспаренных электронов в атоме, принимающих участие в образовании химических связей, в основном и возбужденном состояниях.

3.4. Принцип наименьшей энергии. Правила В.М. Клечковского.

В атоме каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной, что отвечает его наибольшей связи с ядром.

Энергия электрона в основном определяется главным квантовым числом n и побочным квантовым числом ℓ , т.е. $E_{\bar{a}} = f(n + \ell)$. Поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений $(n + \ell)$ является меньшей.

В.М. Клечковский в 1961 году сформировал два правила:

- 1) Электрон занимает в основном состоянии уровень и подуровень с наименьшим значением $(n + \ell)$.
- 2) Если для подуровней $\sum(n + \ell)$ одинакова, то заполняется состояние с наименьшим значением n .

$4s \rightarrow 3d$

$3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$

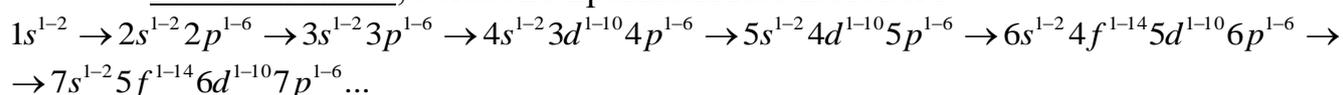
$n + \ell \quad 4 + 0 = 4 < 3 + 2 = 5 \quad 3 + 2 = 5 \quad 4 + 1 = 5 \quad 5 + 0 = 5$

3.4.1. Порядок заполнения электронами уровней и подуровней.

Идеальная схема:

$1s^{1-2} \rightarrow 2s^{1-2} 2p^{1-6} \rightarrow 3s^{1-2} 3p^{1-6} 3d^{1-10} \rightarrow 4s^{1-2} 4p^{1-2} 4d^{1-10} 4f^{1-14}$ и т.д.

Реальная схема, согласно правилам Клечковского:



3.5. Электронная структура атомов и Периодическая система элементов.

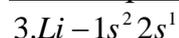
Структура электронной оболочки атома в нормальном состоянии однозначно определяется зарядом ядра или порядковым номером элемента в Периодической системе.

У каждого последующего элемента на один электрон больше по сравнению с предыдущим. $\sum \bar{a} = \sum p = z$. Число энергетических уровней n , на котором располагаются электроны в атоме, определяются номером периода.

1-ый период, $n=1$. Общая электронная формула ns^{1-2}



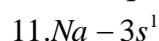
2-ой период, $n=2$



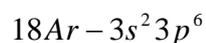
.....



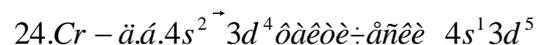
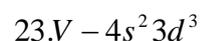
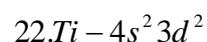
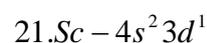
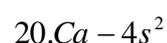
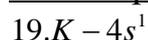
3-ий период, $n=3$. Общая электронная формула $ns^{1-2} np^{1-6}$



.....

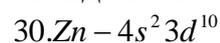


4-ый период, $n=4$

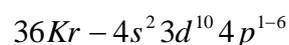


Происходит «проскок» электрона с 4s подуровня на 3d.

«Проскок» электронов наблюдается и для других элементов таблицы Менделеева.



.....



В 4-ом периоде идет заполнение электронами предыдущего 3-го уровня ($3d^{1-10}$) согласно правилу Клечковского.

5-ый период, $n=5$. Аналогичен четвертому. Общая электронная формула для элементов 4-го и 5-го периодов.

$$\underline{ns^{1-2}(n-1)d^{1-10}np^{1-6}}$$

6-ой период, $n=6$

$$55.Cs - 6s^1$$

$$56.Ba - 6s^2$$

$$57.La - 6s^2 5d^1$$

После ${}_{57}La$ следует 14 лантаноидов (${}_{58}Ce-{}_{71}Lu$), у которых заполняется 4f-подуровень.

$$59.Pr - 6s^2 4f^3$$

.....

$$64.Gd - 6s^2 5d^1 4f^7$$

$$65.Tb - 6s^2 4f^9$$

.....

$$71.Lu - 6s^2 5d^1 4f^{14}$$

$$72.Hf - 6s^2 4f^{14} 5d^2$$

.....

$$86.Ru - 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$$

7-ой период, $n=7$ (незаконченный). Аналогичен шестому периоду. Элементов ${}_{90}Th$ и ${}_{103}Lr$ застраивается 5-f оболочка (актиноиды).

Общая электронная формула атомов элементов шестого и седьмого периодов, она же является общей формулой всех элементов таблицы Менделеева:

$$\underbrace{ns^{1-2}}_{s\text{-}\ddot{\text{y}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{t}}\ddot{\text{o}}\ddot{\text{u}}} \underbrace{(n-2)f^{1-14}}_{f\text{-}\ddot{\text{y}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{t}}\ddot{\text{o}}\ddot{\text{u}}} \underbrace{(n-1)d^{1-10}}_{d\text{-}\ddot{\text{y}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{t}}\ddot{\text{o}}\ddot{\text{u}}} \underbrace{np^{1-6}}_{p\text{-}\ddot{\text{y}}\ddot{\text{e}}\ddot{\text{a}}\ddot{\text{t}}\ddot{\text{o}}\ddot{\text{u}}}$$

n – внешний энергетический уровень.

$(n - 1)$ – предвнешний уровень

$(n - 2)$ – предпредвнешний уровень.

На внешнем энергетическом уровне атома максимально может быть 8 электронов.