

# Часть I

## Введение

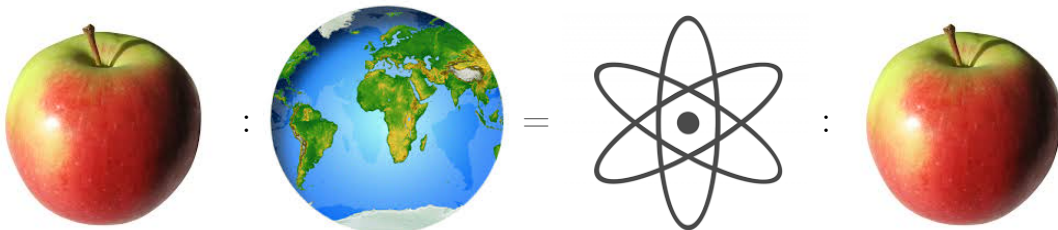
### 1 Формулировка проблемы

#### Проблема

- Металлы и неметаллы: разные свойства элементов
- Элементы проявляют разные свойства из-за различия в строении их базовых частиц – атомов
- Атом химически неделим, но его строение определяет химическое поведение элемента
- Строение атома – физическая проблема, которая касается химиков
- Свойства микромира сильно отличаются от свойств макромира!
- Объекты микромира описываются *квантовой механикой*

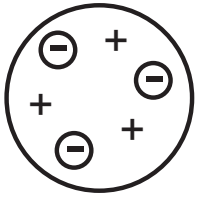
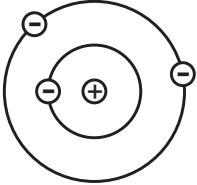
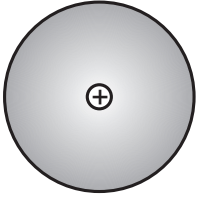
#### Общие определения

- Состав атома: ядро + электроны
- Ядро: протоны + нейтроны
- Элементарные частицы атома:
  - электрон: заряд  $-1$ , масса пренебрежимо мала
  - протон: заряд  $+1$ ,  $m_p \approx 1$  а.е.м.
  - нейтрон: заряд  $0$ ,  $m_n \approx m_p \approx 1$  а.е.м.
- Пример:  $^{13}_6\text{C}$  – 6 протонов, 7 нейтронов, 6 электронов
- $r_{\text{атома}}(\text{H}) = 5 \cdot 10^{-11}$  м,  $r_{\text{ядра}}(\text{H}) \approx 10^{-15}$  м
- $10^{-10}$  м = 1 Å – по аналогии с 1 а.е.м.  $\approx 1,66 \cdot 10^{-27}$  кг
- Относительные размеры атома:



## 2 Исторический обзор

### Эволюция представлений о строении атома

Автор	Идея	Модель
Томсон	Атом – положительно заряженная субстанция с <i>вкрапленными</i> отрицательно заряженными электронами	
Резерфорд, Бор	Вокруг ядра по круговым орбитам <i>вращаются</i> электроны. Энергия электронов и размер орбит <i>квантованы</i>	
Шредингер	Вокруг ядра <i>распределены</i> электроны, точное положение которых неизвестно	

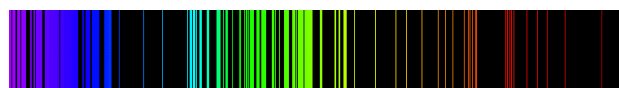
## 3 Базовые принципы

### Квантовая гипотеза

- Сравнивая испускание энергии разными источниками можно увидеть важные отличия
- Спектр сложной системы (Солнце) *непрерывен*



Спектр Солнца



Спектр Fe

- В спектре атомов (и молекул!) видны *полосы*
- Планк: энергия испускается (поглощается) *квантами*:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \text{ где } \nu \text{ – частота излучения, } \lambda \text{ – длина волны, } c \approx 10^8 \text{ м/с – скорость света}$$

### Частицы и волны

- Физика имеет дело с двумя типами объектов: частицами и волнами

- Частицы: масса  $m$ , скорость  $v$ , координаты  $x, y, z$
- Волны: длина волны  $\lambda$ , частота  $\nu$ , фаза  $\varphi$
- Особенности взаимодействия:
  - закон сохранения импульса – для частиц;
  - интерференция, дифракция – для волн;
- Де-Бройль: *движение частицы* сопровождается распространением **волны**:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

$h$  – постоянная Планка  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с

- Для электрона  $m_e = 9 \cdot 10^{-31}$  кг,  $v_e = 10^6$  м/с:  
 $\lambda \approx 10^{-10}$  м = 1 Å – сопоставимо с размером атома!

## Принцип неопределенности Гейзенберга

- С какой точностью можно измерить физическую величину?
  - в *макром мире* точность измерения ограничена *конструкцией прибора*;
  - в *микром мире* помимо этого точность ограничена *самой величиной!*
- Гейзенберг: невозможно одновременно точно определить положение частицы и её скорость

$$\Delta x \cdot \Delta p_x > \frac{h}{2\pi},$$

$\Delta x, \Delta p_x$  – погрешность определения координаты и импульса

$p_x = m \cdot v$  – импульс частицы

- Для электрона:  $\Delta x = 10^{-10}$  м, тогда  $\Delta v = 10^6$  м/с
- Вывод: описать движение электрона в атоме с помощью классической механики невозможно!

# 4 Уравнение Шредингера

## Описание поведения электрона в атоме

- Уравнение Ньютона для частицы:

$$x(t) = x_0 + v_0 t + \frac{Ft^2}{2m}$$

- Уравнение Гюйгенса для волны:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

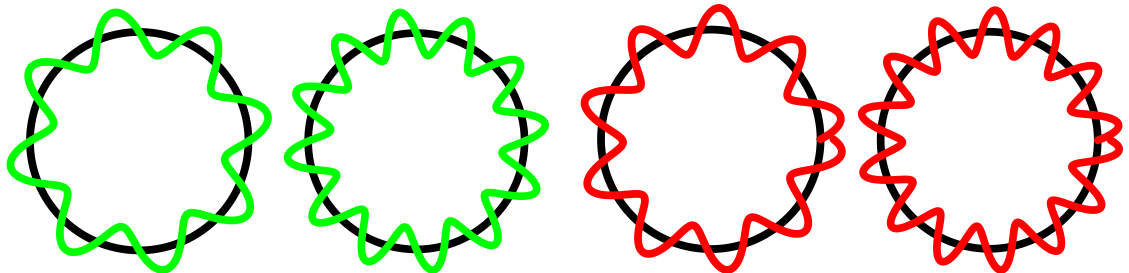
- Уравнение Шредингера для электрона в атоме:

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

- Состояние электрона описывается волновым уравнением!
- Волновая функция  $\Psi$  или *атомная орбиталь* (АО)
  - $\Psi^2 dV$  – вероятность нахождения электрона в  $dV$
  - Электрон «где-то» есть  $\int_0^\infty \Psi^2 dV = 1$
  - Электронное облако: граничная поверхность, внутри которой вероятность нахождения электрона больше 90% ( $\int \Psi^2 dV = 0.9$ )

## Квантование состояний электрона в атоме

- В теории Бора стационарность некоторых орбит (квантование) постулируется, т.е. просто принимается без доказательств или объяснений
- Из волнового уравнения квантование выводится естественным образом: волновая функция электрона должна быть непрерывной



Разрешенные решения  
(нет разрывов функции)

Недопустимые решения  
(есть разрыв функции)

## Часть II

# Строение одноэлектронного атома

## 5 Квантовые числа

- $\Psi = f(n, l, m, s)$  – волновая функция параметризуется
- Параметры –  $n, l, m, s$  – *квантовые числа*
- $n$  – *главное* квантовое число
  - $n \in [1 \dots \infty)$  – целое число
  - характеризует общую энергию и размер АО
  - $r_{\text{атома}}(n = 1) = 0,53 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{атома}}(n = 42) = 9,3 \text{ мкм}$
- $l$  – *орбитальное* (побочное) квантовое число
  - $l \in [0 \dots (n - 1)]$  – целое число
  - характеризует форму АО
- $m$  – *магнитное* квантовое число
  - $[-l \dots 0 \dots + l]$  – целое число
  - характеризует ориентацию АО в пространстве
- $s$  – *спиновое* квантовое число
  - $+1/2, -1/2$
  - характеризует собственное состояние электрона

### Квантовые числа: продолжение

- Энергетические уровни и подуровни
  - *уровень*: АО с одинаковым  $n$
  - *подуровень*: АО с одинаковыми  $n$  и  $l$
  - АО с одинаковой энергией *вырождены*

$l$	Обозначение	Форма АО	Кол-во АО
0	$s$	сфера	1
• 1	$p$	гантель	3
2	$d$	розетка	5
3	$f$	сложная розетка	7

- Обозначения АО:  $2p_x, 4d_{xy}, 5f_{-1}$ 
  - $2, 4, 5$  – значения  $n$
  - $p, d, f$  – значения  $l$
  - $x, xy, -1$  – информация о  $m$

## 6 Изображения АО

## 7 Изображения АО

### Граничные поверхности различных АО

Изображения взяты с [Википедии](#)

## Часть III

# Строение многоэлектронного атома

## 8 Основные правила

### Последовательность заполнения АО

- Принцип минимума энергии: электрон занимает доступную АО с самой низкой энергией
- *Принцип Паули*: два электрона не могут иметь одинаковый набор  $n, l, m$  и  $s$ 
  - $N_e^{max}$  (ур.) =  $2n^2$  – ёмкость уровня
  - $N_e^{max}$  (подур.) =  $2(2l + 1)$  – ёмкость подуровня
  - пара электронов с одинаковыми  $n, l$  и  $m$ , но разными  $s$ , принадлежит одной ячейке
- Ёмкость некоторых уровней и подуровней:

$n$	$N_e^{max}$ (ур.)	$l$	$N_e^{max}$ (подур.)	$N$ ячеек
1	2	0( $s$ )	2	1
2	8	1( $p$ )	6	3
3	18	2( $d$ )	10	5
4	32	3( $f$ )	14	7

## Правило Клечковского и электронные формулы

- Правило Клечковского: *сумма  $n + l$  важнее  $n$*
- Реализация правила Клечковского  
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < \dots$

подур.	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
$n + l$	1+0	2+0	2+1	3+0	3+1	4+0	3+2
$N_e^{max}$	2	2	6	2	6	2	10
подур.	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d
$n + l$	4+1	5+0	4+2	5+1	6+0	4+3	5+2
$N_e^{max}$	6	2	10	6	2	14	10

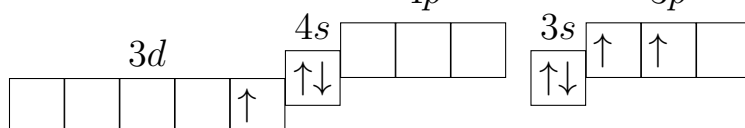
- Пример:  ${}_5\text{V} : 1s^2 2s^2 2p^1$
- Пример:  ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6 \rightarrow 3d^6 4s^2$
- 4 семейства элементов:  $s, p, d, f$ . Fe –  $d$ -семейство

## Построение электронграфических формул

- Иногда удобны *электронографические формулы*:
  - одна ячейка – место для пары электронов
  - электроны обозначаются стрелками:
    - \*  $\uparrow$  – спин положительный ( $s = +1/2$ )
    - \*  $\downarrow$  – спин отрицательный ( $s = -1/2$ )
- Спин электронов *предпочтительно одинаковый* (Хунд)



- Химически значимы *валентные электроны*
- ${}_{21}\text{Sc} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ ,  ${}_{14}\text{Si} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$



- Валентность Sc: 0, 2, 3      Валентность Si: 2, 4

## 9 Особенности электронных формул

- Общее правило: повышенной устойчивостью обладают полностью и наполовину заполненные подуровни
- Поэтому атомы в соединениях принимают или отдают электроны:
  - металлы отдают электроны – образуются катионы
  - неметаллы образуют анионы
- **Изоэлектронные** частицы содержат одинаковое число электронов:
 

Элемент	Формула	Ион	Формула	Газ
Ca	$3s^2 3p^6 4s^2$	$Ca^{2+}$	$3s^2 3p^6 4s^0$	Ar ( $3s^2 3p^6$ )
F	$2s^2 2p^5$	$F^-$	$2s^2 2p^6$	Ne ( $2s^2 2p^6$ )

## 10 Периодический закон и система

Свойства элементов, простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от значений зарядов ядер атомов

**Періодична система хімічних елементів (коротка форма)**

Періоди	Групи елементів								http://vkurok.ru/					
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	<b>H</b> 1 Гідроген								<b>He</b> 2 Гелій	26 Fe Ферум				
2	<b>Li</b> 3 Літій	<b>Be</b> 4 Берилій	<b>B</b> 5 Бор	<b>C</b> 6 Карбон	<b>N</b> 7 Нітроген	<b>O</b> 8 Оксиген	<b>F</b> 9 Флуор	<b>Ne</b> 10 Неон						
3	<b>Na</b> 11 Натрій	<b>Mg</b> 12 Магній	<b>Al</b> 13 Алюміній	<b>Si</b> 14 Силіцій	<b>P</b> 15 Фосфор	<b>S</b> 16 Сулфур	<b>Cl</b> 17 Хлор	<b>Ar</b> 18 Аргон						
4	<b>K</b> 19 Калій	<b>Ca</b> 20 Кальцій	<b>Sc</b> 21 Скандій	<b>Ti</b> 22 Титан	<b>V</b> 23 Ванадій	<b>Cr</b> 24 Хром	<b>Mn</b> 25 Манган	<b>Fe</b> 26 Ферум	<b>Co</b> 27 Кобальт	<b>Ni</b> 28 Нікель				
5	<b>Rb</b> 37 Рубідій	<b>Sr</b> 38 Стронцій	<b>Y</b> 39 Ітрій	<b>Zr</b> 40 Цирконій	<b>Nb</b> 41 Ніобій	<b>Mo</b> 42 Молибден	<b>Tc</b> 43 Технецій	<b>Ru</b> 44 Рутеній	<b>Rh</b> 45 Родій	<b>Pd</b> 46 Паладій				
6	<b>Cs</b> 55 Цезій	<b>Ba</b> 56 Барій	<b>La</b> 57 Лантан	<b>Ce</b> 58 Церій	<b>Pr</b> 59 Прометій	<b>Nd</b> 60 Неодім	<b>Pm</b> 61 Прометій	<b>Sm</b> 62 Самарій	<b>Eu</b> 63 Європій	<b>Gd</b> 64 Гадоліній				
7	<b>Fr</b> 87 Францій	<b>Ra</b> 88 Радій	<b>Ac</b> 89 Актиній	<b>Th</b> 90 Торій	<b>Pa</b> 91 Протактиній	<b>U</b> 92 Уран	<b>Np</b> 93 Нептуній	<b>Pu</b> 94 Плутоній	<b>Am</b> 95 Америцій	<b>Cm</b> 96 Курій				
Висхідні оксиди	<b>R<sub>2</sub>O</b>	<b>RO</b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>RO<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>RO<sub>3</sub></b>	<b>R<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>RO<sub>4</sub></b>						
Легкі водневі сполуки				<b>RH<sub>4</sub></b>	<b>RH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>R</b>	<b>HR</b>							
	<b>Ce</b> 58 Цезій	<b>Pr</b> 59 Прометій	<b>Nd</b> 60 Неодім	<b>Pm</b> 61 Прометій	<b>Sm</b> 62 Самарій	<b>Eu</b> 63 Європій	<b>Gd</b> 64 Гадоліній	<b>Tb</b> 65 Тербій	<b>Dy</b> 66 Диспроцій	<b>Ho</b> 67 Гольмій	<b>Er</b> 68 Ербій	<b>Tm</b> 69 Тулій	<b>Yb</b> 70 Йттербий	<b>Lu</b> 71 Люцій
	<b>Th</b> 90 Торій	<b>Pa</b> 91 Протактиній	<b>U</b> 92 Уран	<b>Np</b> 93 Нептуній	<b>Pu</b> 94 Плутоній	<b>Am</b> 95 Америцій	<b>Cm</b> 96 Курій	<b>Bk</b> 97 Беркелій	<b>Cf</b> 98 Каліфорній	<b>Es</b> 99 Єйнштейній	<b>Fm</b> 100 Фермій	<b>Md</b> 101 Менделєєв	<b>No</b> 102 Нобелій	<b>Lr</b> 103 Лоренсій

Металлические свойства усиливаются в группе сверху вниз; неметаллические – в периоде слева направо. Семейства элементов отмечаются цветом.



## Часть IV

# Примеры

### 11 Задание 1

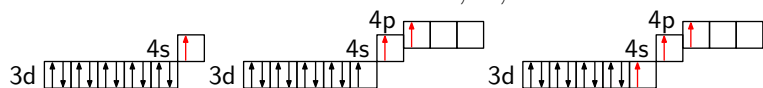
Составьте электронные и электронографические формулы элементов с указанными порядковыми номерами: **11, 29, 51**. К какому семейству они относятся? Какие валентности могут проявлять эти элементы в соединениях?

- Порядок заполнения атомных орбиталей электронами определяется правилом Клечковского. Последовательность подуровней в порядке их заполнения электронами выглядит так  
 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s$  и т.д.
- Ёмкость каждого подуровня известна: на  $s$ -подуровне может находиться до 2 электронов, на  $p$  – до 6, на  $d$  – до 10 и на  $f$  – до 14.
- 11 электронов распределены по подуровням так:  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . Это – электронная формула элемента  $^{11}\text{Na}$ .
- Натрий относится к  $s$ -семейству.
- Электронографическая формула для валентных электронов:  $3s \uparrow$
- Возможная валентность единственная – 1. На валентном уровне есть единственный неспаренный электрон, который и отвечает за проявление единичной валентности.

Составьте электронные и электронографические формулы элементов с указанными порядковыми номерами: **11, 29, 51**. К какому семейству они относятся? Какие валентности могут проявлять эти элементы в соединениях?

- 29 электронов распределены по подуровням так:  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ . С учетом «провала электрона» формула будет несколько иной:  $\dots 4s^1 3d^{10}$  или  $3d^{10} 4s^1$ . Это – электронная формула элемента  $^{29}\text{Cu}$ .
- Медь относится к  $d$ -семейству. ( $3d$  подуровень заполняется после  $4s!$ )
- Электронографическая формула для валентных электронов:  $3d \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$   $4s \uparrow$

- Возможные валентности: 1, 2, 3.

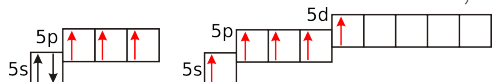


Составьте электронные и электронографические формулы элементов с указанными порядковыми номерами: 11, 29, 51. К какому семейству они относятся? Какие валентности могут проявлять эти элементы в соединениях?

- 51 электронов распределены по подуровням так:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$ . Сокращенная формула:  $5s^2 5p^3$  (полностью заполненный 4d-подуровень принадлежит внутреннему 4-му уровню). Это – электронная формула элемента  $^{51}\text{Sb}$ .
- Сурьма (стибий) относится к *p*-семейству.

- Электронографическая формула для валентных электронов:  $5s^2 5p^3$

- Возможные валентности: 3, 5.



## 12 Задание 2

Определите, в каких периодах, группах и подгруппах Периодической системы находится элемент, если известно строение внешних электронных оболочек его атома:  $3s^2 3p^1$ . Назовите элемент и его номер в Периодической системе.

- Порядок заполнения атомных орбиталей электронами:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s$  и т.д.
- Ёмкость каждого подуровня: на *s*-подуровне может находиться до 2 электронов, на *p* – до 6, на *d* – до 10 и на *f* – до 14.
- Внешний электронный уровень данного элемента характеризуется главным квантовым числом  $n = 3$ . Значит, элемент находится в 3-м периоде.
- Суммарное количество валентных электронов равно 3, поэтому номер группы элемента – 3.
- Элемент относится к *p*-семейству, поэтому он принадлежит к главной подгруппе.

- Зная номер группы и периода, можно дать название элементу и указать его порядковый номер:  $^{13}\text{Al}$ . Иначе можно записать полную электронную формулу элемента и посчитать суммарное количество электронов:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ .

Определите, в каких периодах, группах и подгруппах Периодической системы находится элемент, если известно строение внешних электронных оболочек его атома:  $3d^5 4s^2$ . Назовите элемент и его номер в Периодической системе.

- Внешний электронный уровень данного элемента характеризуется главным квантовым числом  $n = 4$ . Значит, элемент находится в 4-м периоде.
- Суммарное количество валентных электронов равно 7, поэтому номер группы элемента – 7.
- Элемент относится к  $d$ -семейству, поэтому он принадлежит к *побочной* подгруппе.
- Зная номер группы и периода, можно дать название элементу и указать его порядковый номер:  $^{25}\text{Mn}$ . Иначе можно записать полную электронную формулу элемента и посчитать суммарное количество электронов:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ .

Определите, в каких периодах, группах и подгруппах Периодической системы находится элемент, если известно строение внешних электронных оболочек его атома:  $5d^7 6s^2$ . Назовите элемент и его номер в Периодической системе.

- Внешний электронный уровень данного элемента характеризуется главным квантовым числом  $n = 6$ . Значит, элемент находится в 6-м периоде.
- Суммарное количество валентных электронов равно 9, однако 9-й группы в короткопериодной форме Периодической системы нет. Поэтому достаточно просто найти *9-й элемент от начала 6-го периода*.
- Элемент относится к  $d$ -семейству, поэтому он принадлежит к *побочной* подгруппе.
- Зная номер периода и *порядковый номер элемента в периоде*, можно дать название элементу и указать его порядковый номер:  $^{77}\text{Ir}$ .

## 13 Задание 3

Запишите электронные формулы атомов элементов, имеющих разные степени окисления.

- Mg(+2).
- Степень окисления показывает сколько электронов приобрел или потерял соответствующий нейтральный атом.
- У  $^{12}\text{Mg}$  имеется 12 электронов, тогда как у Mg(+2) – только 10.
- Если электронная формула Mg выглядит как  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ , то Mg(+2) описывается такой формулой:  $1s^2 2s^2 2p^6$ .
- Cl(-1).
- У  $^{17}\text{Cl}$  имеется 17 электронов, а у Cl(-1) – 18.
- Cl  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- Cl(-1)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Ni(+2).
- У  $^{28}\text{Ni}$  имеется 28 электронов, а у Ni(+2) – 26.
- Ni  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$   $3d^8 4s^2$
- Ni(+2)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^8$   $3d^8 4s^0$
- Электроны удаляются в первую очередь с *внешнего уровня*, хотя заполнение электронами подуровней происходит в другом порядке. Третий электрон из атома Ni удаляется уже с *d*-подуровня:
- Ni(+2)  $3d^8 4s^0$
- Ni(+3)  $3d^7 4s^0$

## 14 Задание 4

Существует ли данная электронная конфигурация? Если нет – укажите причину невозможности ее существования.

- $4f^5$ .
- Данная запись означает, что на *f*-подуровне ( $l = 3$ ) 4-го уровня ( $n = 4$ ) имеется 5 электронов.
- Для  $n = 4$  орбитальное квантовое число  $l$  может принимать значения 0, 1, 2, 3, т.е. значение 3 является допустимым (на 4-м уровне имеется *f*-подуровень).
- Максимальное количество электронов на подуровне равно  $2(2l + 1)$  и для  $l = 3$  оно составляет 14.

- Приведенная конфигурация предполагает наличие 5 электронов, что является допустимым. Вывод: данная конфигурация может существовать.
- $3p^8$ .
- Данная запись означает, что на  $p$ -подуровне ( $l = 1$ ) 3-го уровня ( $n = 3$ ) имеется 8 электронов.
- Такая конфигурация не может существовать, т.к. несмотря на наличие у 3-го уровня  $p$ -подуровня, количество электронов на нем является недопустимым:  $p$ -подуровень может содержать лишь до 6 электронов.
- $2d^3$ .
- Данная запись означает, что на  $d$ -подуровне ( $l = 2$ ) 2-го уровня ( $n = 2$ ) имеется 3 электронов.
- Невозможность такой конфигурации обусловлена тем, что на 2-м уровне отсутствует  $d$ -подуровень: для  $n = 2$   $l$  принимает значения 0 и 1, но не 2. Т.е. на 2-м уровне есть только  $s$  и  $p$ -подуровни.