ЛЕКЦИЯ 3

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. Строение атома. Химическая связь

1. Открытие Периодического закона
2. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева
3. Строение атома. Современная формулировка Периодического закона
4. Квантово-механическое описание состояния электрона в атоме
5. Понятие о химической связи и электроотрицательности
6. Типы химической связи
7. Типы кристаллических решеток

Открытие Периодического закона

Одной из важнейших проблем теоретической химии XIX века была проблема систематизации химических элементов, число которых постоянно росло. Со времён античности и средних веков были известны 14 элементов, в XVIII веке к ним добавилось 20 новых элементов; к 1860 году число известных элементов возросло до шестидесяти.

Важнейший вклад в систематизацию элементов внёс русский химик Дмитрий Иванович Менделеев. Д.И.Менделеев смог найти объективную основу для классификации элементов - единственную достаточно достоверно известную тогда характеристику элемента – атомную массу (по терминологии того времени «атомный вес»).

Расположив известные в то время 63 элемента в порядке возрастания их атомных масс, Менделеев обратил внимание на то, что в таком ряду через определенное число элементов их свойства периодически повторяются. Так, в рядах элементов

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca					

обнаруживалось сходство между элементами. Расположив столбцами группы элементов, обнаруживающие сходство друг с другом, учитывая при этом не только физические и химические свойства соответствующих простых веществ, но также формулы их оксидов, гидридов и других соединений, Менделеев по-

лучил таблицу, выражающую периодичность изменения свойств элементов и их соединений – ***периодическую таблицу*****,** в которой каждый элемент занимает определенное место.

В 1871 году Д.И. Менделеев обнаружил фундаментальный закон природы, который теперь известен как Периодический закон. Согласно первоначальной формулировке этого закона, ***свойства элементов, а также свойства образуемых ими простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины атомных масс элементов.***

До Менделеева уже были предприняты попытки систематизации химических элементов по их атомной массе. Наиболее удачные из них разработали И. Деберейнер, Л. Гмелин, А. де Шанкуртуа, Дж. Ньюлендс, У. Одлинг и Ю. Мейер.

Принципиальная новизна Периодического закона, открытого и сформулированного Д.И. Менделеевым, заключалась в следующем:

- устанавливалась связь между несходными по своим свойствам элементами. Эта связь заключалась в том, что свойства элементов плавно и примерно одинаково изменяются с возрастанием их атомной массы, а затем эти изменения периодически повторяются;

- в тех случаях, когда создавалось впечатление, что в последовательности изменения свойств элементов не хватает какого-нибудь звена, в Периодической таблице предусматривались пробелы, которые надо было заполнить еще не открытыми элементами.

Во всех предыдущих попытках определить взаимосвязь между элементами другие исследователи стремились создать законченную картину, в которой не было места еще не открытым элементам. Д.И. Менделеев считал важнейшей частью своей Периодической таблицы те ее клеточки, которые оставались пока пустыми. Это давало возможность предсказать существование еще неизвестных элементов.

С момента появления Периодического закона химия перестала быть описательной наукой. Закон позволил вести целенаправленный поиск новых, еще

не открытых элементов. Атомные массы многих элементов, определенные до этого недостаточно точно, подверглись проверке и уточнению именно потому, что их ошибочные значения вступали в противоречие с Периодическим законом.

На основе периодического закона Менделеев смог указать в системе места для еще неизвестных тогда 12 элементов, а также описать физические и химические свойства образуемых ими простых веществ и соединений. Еще при жизни Менделеева были открыты галлий, скандий и германий, свойства которых с большой точностью совпали с предсказанием Менделеева. Также на основе периодического закона Менделеевым были исправлены атомные массы некоторых элементов, например бериллия. С 1894 по 1898 год периодическая система пополнилась инертными газами: гелий, неон, аргон, криптон и ксенон.

В настоящее время известно 118 химических элементов. Последние элементы получены в количестве всего нескольких атомов и практического значения не имеют. Тем не менее, периодическая система может быть расширена и дальше.

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Периодическая система химических элементов (таблица Менделеева) является графическим выражением Периодического закона.

Периодическая система состоит из семи периодов, расположенных в таблице горизонтально, и восьми групп, расположенных вертикально.

Период - это горизонтальный ряд элементов, начинающийся (за исключением 1-го периода) щелочным металлом и заканчивающийся инертным (благородным) газом.

1-й период содержит 2 элемента, 2-й и 3-й периоды – по 8 элементов. Первый, второй и третий периоды называются ***малыми (короткими) периодами.*** 4-й и 5-й периоды содержат по 18 элементов, 6-й период – 32 элемента, 7-й период содержит элементы с 87-го и далее, вплоть до последнего из известных на настоящее время элементов. Четвертый, пятый, шестой и седьмой периоды называются ***большими (длинными) периодами.***

Группа - это вертикальный ряд элементов.

Каждая группа периодической системы состоит из двух подгрупп: главной подгруппы (А) и побочной подгруппы (В).

Главная подгруппа содержит элементы малых и больших периодов (металлы и неметаллы).

Побочная подгруппа содержит элементы только больших периодов (только металлы).

Например, главную подгруппу I группы составляют элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, а побочную подгруппу I группы составляют элементы медь, серебро и золото. Главную подгруппу VIII группы образуют инертные газы, а побочную подгруппу – металлы железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина, хасий и мейтнерий.

Свойства простых веществ и соединений элементов изменяются монотонно в каждом периоде и скачкообразно на границах периодов. Такой характер изменения свойств составляет смысл периодической зависимости. В периодах слева направо неметаллические свойства элементов монотонно усиливаются, а металлические – ослабевают.

Например, во втором периоде: литий - очень активный металл, берилий - металл, образующий амфотерный оксид и соответственно амфотерный гидроксид, B, C, N, O - типичные неметаллы, фтор - самый активный неметалл, неон – инертный газ. Таким образом, на границах периода свойства изменяются скачкообразно: период начинается щелочным металлом, а заканчивается инертным газом.

В периодах слева направо кислотные свойства оксидов элементов и их гидратов усиливаются, а основные - ослабевают. Например, в третьем периоде оксиды натрия и магния - основные оксиды, оксид алюминия - амфотерный, а оксиды кремния, фосфора, серы и хлора - кислотные оксиды. Гидроксид натрия - сильное основание (щелочь), гидроксид магния - слабое нерастворимое основание, гидроксид алюминия - нерастворимый амфотерный гидроксид, кремни-

евая кислота - очень слабая кислота, фосфорная - кислота средней силы, серная - сильная кислота, хлорная – самая сильная кислота из этого ряда.

В главных подгруппах сверху вниз металлические свойства элементов усиливаются, а неметаллические – ослабевают. Например, в подгруппе 4А: углерод и кремний - неметаллы, германий, олово, свинец - металлы, причем олово, свинец - более типичные металлы, чем германий. В подгруппе 1А все элементы - металлы, но по химическим свойствам также можно проследить усиление металлических свойств от лития к цезию и францию. В результате металлические свойства в наибольшей степени выражены у цезия и франция, а неметаллические - у фтора.

В главных подгруппах сверху вниз основные свойства оксидов и их гидратов усиливаются, а кислотные - ослабевают. Например, в подгруппе 3А: B_2O_3 - кислотный оксид, а $T1_2O_3$ - основный. Их гидраты: H_3BO_3 - кислота, а $T1(OH)_3$ - основание.

Строение атома. Современная формулировка Периодического закона

Понятие «атом» (от греч. átoμo - неделимый) как не-делимая частица возникло в V веке до н. э. Греческие философы Левкипп и Демокрит утверждали, что мир состоит из неделимых мельчайших движущихся частиц, названных ими атомами. В конце XIX - начале XX вв. появились экспериментальные данные, которые доказывали сложность структуры атома. Наиболее важными из них были открытия английских учёных XIX в.:

М. Фарадея (явления электролиза), У. Крукса (катодные лучи), Дж. Стонея, Дж. Дж. Томсона (открытие электронов 1891 и 1897 г.).

В 1896-98 гг. французскими учёными А. Беккерелем, П. и М. Кюри были открыты естественная радиоактивность и существование α-частиц (ядер гелия, He^{2+}).

Э. Резерфордом (1911) экспериментально было доказано наличие у атомов положительно заряженного ядра, проведено первое искусственное превращение одного элемента в другой (1919), получена частица с единичным положительным зарядом, названная им протоном.

Присутствие в ядре атомов электронейтральных частиц, нейтронов, также было предсказано Э. Резерфордом и экспериментально доказано английским учёным Дж. Чедвиком (1932).

В 1911 г. английский физик Э. Резерфорд предложил ядерную модель атома**,** согласно которой атом состоит из сравнительно небольшого положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена практически вся масса атома, и расположенных вокруг ядра электронов, составляющих электронную оболочку атома, которая занимает практически весь его объем. Были определены масса покоя и заряд электрона.

Планетарная модель атома, предложенная Резерфордом (1911), содержала идею о том, что свойства элементов определяются целым числом (атомным номером) -зарядом ядра атома. Эти открытия позволили сделать вывод, что атом - химически неделимая электронейтральная частица, состоит из ядра и электронов.

Позже, в 1913 г. английский физик Г. Мозли установил, что заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Таким образом, ***заряд ядра атома -*** главная характеристика химического элемента.

Химический элемент - это множество атомов с одинаковым зарядом ядра.

Отсюда следует современная формулировка периодического закона: *свойства элементов, а также свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.*

В четырех местах Периодической таблицы элементы «нарушают» строгий порядок расположения по возрастанию атомной массы. Это пары элементов:

$_{18}Ar(39,948) – {}_{19}K$ (39,098);

$_{27}Co(58,933) – {}_{28}Ni(58,69)$;

$_{52}Te(127,60) – {}_{53}I(126,904)$;

$_{90}Th(232,038) – {}_{91}Pa(231,0359)$.

Во времена Д. И. Менделеева подобные отступления считались недостатками Периодической системы. Теория строения атома расставила все на свои места. В соответствии с величинами заряда ядра эти элементы были размещены Менделеевым в системе правильно. Таким образом, нарушив в этих случаях принцип размещения элементов в порядке возрастания атомных масс и руководствуясь физическими и химическими свойствами элементов, Менделеев фактически использовал более фундаментальную характеристику элемента – его порядковый номер в системе, который оказался равным заряду ядра.

Классическая механика не могла объяснить многие экспериментальные факты, касающиеся поведения электрона в атоме. Так, согласно представлениям классической теории электродинамики система, состоящая из заряда, вращающегося вокруг другого заряда, должна излучать энергию, в результате чего электрон в конце концов упал бы на ядро. Возникла необходимость создания иной теории, описывающей поведение объектов микромира, для описания которых недостаточна классическая механика Ньютона.

Основные законы такой теории были сформулированы в 1923 – 1927 гг. и она получила название квантовой механики.

Квантовая механика базируется на трех основных положениях.

1. Корпускулярно-волновой дуализм (микрочастицы проявляют одновременно и волновые и материальные свойства, т.е. двойственную природу). Так, двойственная природа электрона проявляется в том, что он обладает свойствами и частицы, и волны одновременно. Как частица электрон имеет массу и заряд, но движение электронов - это волновой процесс. Например, электронам свойственно явление дифракции (поток электронов огибает препятствие).

2. Принцип квантования энергии (микрочастицы излучают энергию не постоянно, а дискретно отдельными порциями – квантами).

В 1900 г. М. Планк привлек для их объяснения квантовую гипотезу, согласно которой энергия может излучаться или поглощаться лишь определенными порциями - квантами.

В 1913 г. Н. Бор применил квантовую теорию для объяснения спектра атомарного водорода, предположив, что электроны в атомах могут находиться только на некоторых «дозволенных» орбитах, отвечающих определенным значениям энергии. Бор предположил также, что, находясь на этих орбитах, электрон не излучает энергии. Поэтому, пока электроны в атоме не совершают переходов с одной орбиты на другую, энергия атома остается постоянной. При переходе же электрона с одной орбиты на другую происходит излучение кванта лучистой энергии, величина которого равна разности энергии, соответствующей этим орбитам.

3. Законы микромира обусловлены статистическим характером. Положение электрона в атоме неопределенно. Это значит, что невозможно одновременно точно определить и скорость электрона, и его координаты в пространстве.

Электрон, который движется с очень большой скоростью, может находиться в любой части пространства вокруг ядра. Согласно представлениям квантовой механики, вероятность пребывания электрона в различных областях пространства неодинакова. Различные моментальные положения электрона образуют так называемое ***электронное облако*** с неравномерной плотностью отрицательного заряда (рисунок 1.).



Рисунок 1 – Электронное облако атома водорода

Форма и размеры электронного облака могут быть разными в зависимости от энергии электрона.

Существует понятие «орбиталь», под которым понимают совокупность положений электрона в атоме.

Каждую орбиталь можно описать соответствующей волновой функцией – ***атомной орбиталью***, зависящей от трех целочисленных параметров, называемых ***квантовыми числами***.

Квантово-механическое описание состояния электрона в атоме

1. Главное квантовое число (n) характеризует энергетический уровень и принимает целочисленные значения от 1 до ∞, которые соответствуют номеру энергетического уровня.

Иногда используют буквенные обозначения главного квантового числа, т.е. каждое численное значение *n* обозначают соответствующей буквой латинского алфавита:

Численные значения	1	2	3	4	5
Буквенные значения	K	L	M	N	O

Главное квантовое число определяет энергию электрона и размер электронного облака, т.е. среднее расстояние электрона от ядра. Чем больше *n,* тем выше энергия электрона, следовательно, минимальная энергия соответствует первому уровню ($n = 1$).

В Периодической системе элементов максимальному значению главного квантового числа соответствует номер периода.

2. Орбитальное *или* ***побочное квантовое число (l)*** характеризует энергетический подуровень и определяет форму электронного облака; принимает целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Его значения обычно обозначаются буквами:

l=	0	1	2	3
	s	*p*	*d*	*f*

Число возможных значений *l* соответствует числу возможных подуровней на данном уровне, равному номеру уровня *(n)*.

При	*n*=1	*l*=0	(1 значение)
	n=2	*l*=0, 1	(2 значения)
	n=3	*l*=0, 1, 2	(3 значения)
	n=4	*l*=0, 1, 2, 3	(4 значения)

Энергия электронов на разных подуровнях одного уровня изменяется в зависимости от *l* следующим образом: каждому значению *l* соответствует определенная форма электронного облака: *s*-сфера, *p*-объемная восьмерка,

d и *f* - объемная четырехлепестковая розетка или более сложная форма (рисунок 2).

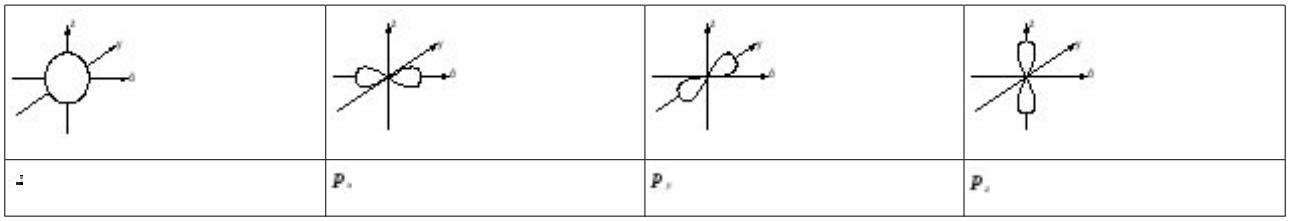


Рисунок 2. Электронные облака *s*-, *p*- и *d*-атомных орбиталей

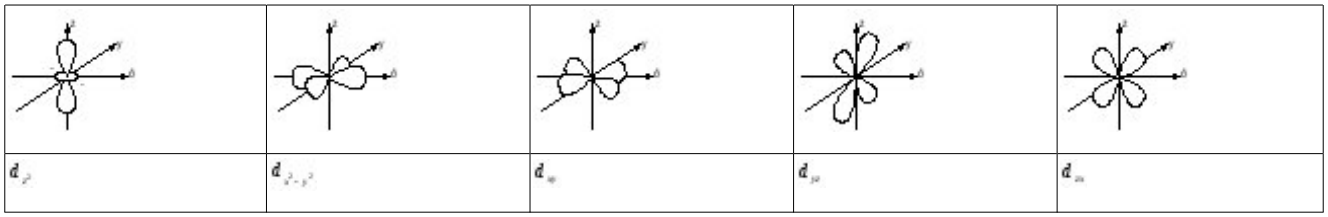


Рисунок 3. Электронные облака *s*-, *p*- и *d*-атомных орбиталей

3. Магнитное квантовое число (ml) характеризует ориентацию электронного облака в магнитном поле; принимает целочисленные значения от *–l* до *+l: ml = –l, ...,* 0, ..., *+l* (всего *2l + 1* значений).

При *l* = 0 (s-электрон) *ml* может принимать только одно значение (для сферического электронного облака возможна только одна ориентация в пространстве).

При *l* = 1 (*p*-электрон) *m1* может принимать 3 значения (возможны три ориентации электронного облака в пространстве).

При *l* = 2 (*d*-электрон) возможны *5* значений *ml*; (разные ориентации в пространстве при несколько изменяющейся форме электронного облака).

При *l* = 3 (*f*-электрон) возможны 7 значений *ml* (ориентация и форма электронных облаков не сильно отличается от той, что наблюдается у *d*-электронов).

Электроны, имеющие одинаковые значения *n, l* и *ml*, находятся на одной орбитали. Таким образом,

орбиталь - это состояние электрона, характеризующееся определенным набором трех квантовых чисел: n, l и ml, определяющих размер, форму и ориентацию электронного облака. Число значений, которое может принимать *ml*, при данном значении *l,* равно числу орбиталей на данном подуровне.

4. Спиновое квантовое число (ms) характеризует собственный момент количества движения (спин) электрона (не связанный с движением вокруг ядра), который в виде нестрогой модели можно считать соответствующим направлению вращения электрона вокруг своей оси. Может принимать два значения: $-1/2$ и $+1/2$, соответствующие двум противоположным направлениям магнитного момента.

Электроны, имеющие одинаковые значения главного, орбитального и магнитного квантовых чисел и отличающиеся только значениями спинового квантового числа, находятся на одной орбитали и образуют одно общее электронное облако. Такие два электрона, имеющие противоположные спины и находящиеся на одной орбитали, называют ***спаренными.*** Один электрон на орбитали является ***неспаренным.***

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел.

Формирование электронной оболочки атома

Последовательность заполнения электронами подуровней в многоэлектронных атомах определяется принципом минимума энергии, принципом Паули и правилом Хунда.

Принцип минимума энергии**:** *заполнение электронами атомных орбиталей (АО) происходит в порядке возрастания их энергии. В устойчивом состоянии электроны находятся на наиболее низких энергетических уровнях и подуровнях.*

Это означает, что каждый новый электрон попадает в атоме на самый низкий (по энергии) свободный подуровень.

Охарактеризуем уровни, подуровни и орбитали по запасу энергии электронов. Для многоэлектронного атома энергия орбиталей на уровнях и подуровнях изменяется следующим образом:

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

Для сложных атомов действует ***правило (n+l)*** или ***правило Клечковского****:* энергия АО возрастает в соответствии с увеличением суммы *(n+l)* главного и орбитального квантовых чисел. При одинаковом значении суммы энергия меньше у АО с меньшим значением главного квантового числа.

Принцип Паули**:** *в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.*

Каждая орбиталь - это энергетическое состояние, которое характеризуется значениями трех квантовых чисел: *n, l* и *ml* Эти числа определяют размер, форму и ориентацию орбитали в пространстве. Следовательно, на одной орбитали может быть не более двух электронов и различаться они будут значением четвертого (спинового) квантового числа: $m_S = +1/2$ или $-1/2$ (таблица 4). Например, для 1*s*-орбитали существует два набора квантовых чисел:

n	1	1
l	0	0
ml	0	0
m_S	$+1/2$	$-1/2$

Следовательно, здесь может находиться только два электрона с различными значениями спинового числа.

Для каждой из трех 2*p*- орбиталей также возможно только два набора квантовых чисел:

n	2	2
l	1	1
ml	0	0
m_S	$+1/2$	$-1/2$

Рисунок 4. Наборы квантовых чисел

Значит, на *p*-подуровне может находиться только шесть электронов.

Наибольшее число электронов на энергетическом уровне равно: $\mathbf{N=2n^2}$, где *n* – номер уровня, или главное квантовое число.

Следовательно, на первом энергетическом уровне может находиться не более двух электронов, на втором – не более 8, на третьем – не более 18, на четвертом – не более 32 (таблица 5).

Таблица 5 - Формирование электронной оболочки атома

Энергетический уровень n	l	ml	m_S	Число электронов	
				на подуровне	на уровне
1	0 (*s*)	0	$\pm 1/2$	2	2
2	0 (*s*)	0	$\pm 1/2$	2	8
	1 (*p*)	–1, 0, 1	$\pm 1/2$	6	
3	0 (*s*)	0	$\pm 1/2$	2	18
	1 (*p*)	–1, 0, 1	$\pm 1/2$	6	
	2 (*d*)	–2, –1, 0, 1, 2	$\pm 1/2$	10	
4	0 (*s*)	0	$\pm 1/2$	2	32
	1 (*p*)	–1, 0, 1	$\pm 1/2$	6	
	2 (*d*)	–2, –1, 0, 1, 2	$\pm 1/2$	10	
	3 (*f*)	–3, –2, –1, 0, 1, 2, 3	$\pm 1/2$	14	

***Правило Хунда*:** при формировании электронного подуровня электроны заполняют максимальное число свободных орбиталей так, чтобы число неспаренных электронов было наибольшим.

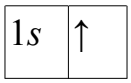
Электронные конфигурации атомов

Распределение электронов по различным атомным орбиталям называют ***электронной конфигурацией атома***. Электронная конфигурация с наименьшей энергией соответствует ***основному состоянию*** атома, остальные конфигурации относятся к ***возбужденным состояниям***.

Электронную конфигурацию атома изображают двумя способами – в виде электронных формул и электронографических диаграмм. При написании электронных формул используют главное и орбитальное квантовые числа. Подуровень обозначают с помощью главного квантового числа (цифрой) и орбитального квантового числа (соответствующей буквой). Число электронов на подуровне характеризует верхний индекс. Например, для основного состояния атома водорода электронная формула: $1s^1$.

Более полно строение электронных уровней можно описать с помощью электронографических диаграмм, где распределение электронов по подуровням

представляют в виде квантовых ячеек. Орбиталь в этом случае принято условно изображать квадратом, около которого проставлено обозначение подуровня. Подуровни на каждом уровне должны быть немного смещены по высоте, так как их энергия несколько различается. Электроны обозначают стрелками в зависимости от знака спинового квантового числа. Электронографическая диаграмма атома водорода:

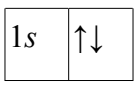


Принцип построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов состоит в добавлении протонов и электронов к атому водорода. Распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням подчиняется рассмотренным ранее правилам.

С учетом структуры электронных конфигураций атомов все известные элементы в соответствии со значением орбитального квантового числа последнего заполняемого подуровня можно разбить на четыре группы: ***s*-элементы, *p*-элементы, *d*-элементы, *f*-элементы.**

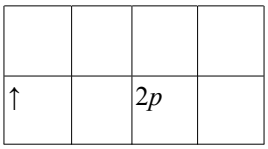
Элементы, в атомах которых последними заполняются *s*-орбитали, называются *s-элементами.* Элементы, в атомах которых последними заполняются *p*-орбитали, называются *p-элементами.* Элементы, в атомах которых последними заполняются *d*-орбитали, называются *d-элементами.* Элементы, в атомах которых последними заполняются *f*-орбитали, называются *f-элементами.*

В атоме гелия He (Z = 2) второй электрон занимает 1 s-орбиталь, его электронная формула: $1s^2$. Электронографическая диаграмма:



Гелием заканчивается первый самый короткий период Периодической системы элементов. Электронную конфигурацию гелия обозначают [He].

Второй период открывает литий Li (Z = 3), его электронная формула: [He] $2s^1$. Электронографическая диаграмма:



2*s*			

После лития следует бериллий Be (Z = 4), в котором дополнительный электрон заселяет 2*s*-орбиталь. Электронная формула Be: [He] $2s^2$

↑↓				
2*s*			2*p*	

В основном состоянии следующий электрон бора B (Z = 5) занимает 2*p*-орбиталь, B: $1s^2 2s^2 2p^1$; его электронографическая диаграмма:

↑↓		↑		
2*s*			2*p*	

Следующие пять элементов имеют электронные конфигурации:

C(Z=6):[He]$2s^2 2p^2$						N(Z=7):[He]$2s^2 2p^3$				
↑↓		↑	↑			↑↓		↑	↑	↑
2*s*			2*p*			2*s*			2*p*	
O(Z=8):[He]$2s^2 2p^4$						F(Z=9):[He]$2s^2 2p^5$				
↑↓		↑↓	↑	↑		↑↓		↑↓	↑↓	↑
2*s*			2*p*			2*s*			2*p*	
Ne(Z=10):[He]$2s^2 2p^6$										
↑↓		↑↓	↑↓	↑↓						
2*s*			2*p*							

Приведенные электронные конфигурации определяются правилом Хунда.

Первый и второй энергетические уровни неона полностью заполнены. Обозначим его электронную конфигурацию [Ne] и будем использовать в дальнейшем для краткости записи электронных формул атомов элементов.

Натрий Na (Z = 11) и Mg (Z = 12) открывают третий период. Внешние электроны занимают 3*s*-орбиталь:

Na (Z=11):[Ne] $3s^1$										
↑										
3*s*			3*p*					3*d*		

Mg (Z=12):[Ne] $3s^2$										
↑↓										
3*s*			3*p*					3*d*		

Затем, начиная с алюминия (Z = 13), заполняется 3*p*-подуровень. Третий период заканчивается аргоном Ar (Z= 18):

Al (Z=13):[Ne] $3s^2 3p^1$										
↑↓		↑								
3*s*			3*p*					3*d*		
⇓										
Ar (Z=18):[Ne] $3s^2 3p^6$										
↑↓		↑↓	↑↓	↑↓						
3*s*			3*p*					3*d*		

Элементы третьего периода отличаются от элементов второго тем, что у них имеются свободные 3*d*-орбитали, которые могут участвовать в образовании химической связи. Это объясняет проявляемые элементами валентные состояния.

В четвертом периоде, в соответствии с правилом*(n + l*), у калия К (Z = 19) и кальция Ca (Z = 20) электроны занимают 4*s*–подуровень, а не 3*d*. Начиная со скандия Sc (Z = 21) и кончая цинком Zn (Z = 30), происходит заполнение 3*d*-подуровня: Sc: [Ar] $4s^2 3d^1 \rightarrow$ Zn: [Ar] $4s^2 3d^{10}$

Электронные формулы d-элементов можно представить в ином виде: подуровни перечисляются в порядке возрастания главного квантового числа, а при постоянном *n* - в порядке увеличения орбитального квантового числа. Например, для Zn такая запись будет выглядеть так: [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$. Обе эти записи эквивалентны, но приведенные ранее электронная формула цинка правильно отражает порядок заполнения подуровней.

В ряду 3*d*-элементов у хрома Cr (Z = 24) наблюдается отклонение от правила *(n + l)*. В соответствии с этим правилом электронная конфигурация Cr

должна выглядеть так: [Ar] $3d^4 4s^2$. Установлено, что его реальная конфигурация - [Ar] $3d^5 4s^1$. Иногда этот эффект называют «провалом» электрона.

Отклонения от правила *(n + l)* наблюдаются и у других элементов (таблица 2.). Это связано с тем, что с увеличением главного квантового числа различия между энергиями подуровней уменьшаются.

Далее происходит заполнение 4*p*-подуровня (Ga – Кг). В четвертом периоде содержится всего 18 элементов. Аналогично происходит заполнение 5*s*-, 4*d*- и 5*p*-подуровней у 18-ти элементов пятого периода. Отметим, что энергии 5*s*- и 4*d*-подуровней очень близки, и электрон с 5*s*-подуровня может легко переходить на 4*d*-подуровень. На 5*s*-подуровне у Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag находится только один электрон. В основном состоянии 5*s*-подуровень Pd не заполнен. Наблюдается «провал» двух электронов.

Таблица 6 - Электронная конфигурация элементов с отклонением от правила Клечковского

Элемент	Электронная конфигурация	
	по правилу (*n*+*l*)	фактическая
1	1	3
Cr (Z=24)	[Ar] $4s^2 3d^4$	$4s^1 3d^5$
Cu (Z=29)	[Ar] $4s^2 3d^9$	$4s^1 3d^{10}$
Nb (Z=41)	[Kr] $5s^2 4d^3$	$5s^1 4d^4$
Mo (Z=42)	[Kr] $5s^2 4d^4$	$5s^1 4d^5$
Tc (Z=43)	[Kr] $5s^2 4d^5$	$5s^1 4d^6$
Ru (Z=44)	[Kr] $5s^2 4d^6$	$5s^1 4d^7$
Rh (Z=45)	[Kr] $5s^2 4d^7$	$5s^1 4d^8$
Pd (Z=46)	[Kr] $5s^2 4d^8$	$5s^0 4d^{10}$
Ag (Z=47)	[Kr] $5s^2 4d^9$	$5s^1 4d^{10}$
La (Z=57)	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^0$	$6s^2 4f^0 5d^1$
Ce (Z=58)	[Xe] $6s^2 4f^2 5d^0$	$6s^2 4f^1 5d^1$
Gd (Z=64)	[Xe] $6s^2 4f^8 5d^0$	$6s^2 4f^7 5d^1$
Ir (Z=77)	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^7$	$6s^0 4f^{14} 5d^9$

Pt (Z=78)	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^8$	$6s^1 4f^{14} 5d^9$
Au (Z=79)	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^9$	$6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

В шестом периоде после заполнения 6s-подуровня у цезия Cs (Z = 55) и бария Ba (Z = 56) следующий электрон, согласно правилу *(n + l),* должен занять 4*f*-подуровень. Однако у лантана La (Z = 57) электрон поступает на 5*d*-подуровень. Заполненный наполовину ($4f^7$) 4*f*-подуровень обладает повышенной устойчивостью, поэтому у гадолиния Gd (Z = 64), следующего за европием Eu (Z = 63), на 4*f*-подуровне сохраняется прежнее количество электронов (7), а новый электрон поступает на 5*d*-подуровень, нарушая правило *(n + l).* У тербия Tb (Z = 65) очередной электрон занимает 4*f*-подуровень и происходит переход электрона с 5*d*-подуровня (конфигурация $4f^9 6s^2$). Заполнение 4*f*-подуровня заканчивается у иттербия Yb (Z = 70). Следующий электрон атома лютеция Lu занимает 5*d*-подуровень. Его электронная конфигурация отличается от конфигурации атома лантана только полностью заполненным 4*f*-подуровнем.

В настоящее время в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева под скандием Sc и иттрием Y располагают иногда лютеций (а не лантан) как первый *d*-элемент, а все 14 элементов перед ним, включая лантан, выносят в особую группу ***лантаноидов*** за пределы Периодической системы элементов.

Химические свойства элементов определяются, главным образом, структурой внешних электронных уровней. Изменение числа электронов на третьем снаружи 4*f*-подуровне слабо отражается на химических свойствах элементов. Поэтому все 4*f*-элементы схожи по своим свойствам. Затем в шестом периоде происходит заполнение 5*d*-подуровня (Hf – Hg) и 6*p*-подуровня (Tl – Rn).

В седьмом периоде 7*s*-подуровень заполняется у франция Fr (Z = 87) и радия Ra (Z = 88). У актиния наблюдается отклонение от правила *(n + l),* и очередной электрон заселяет 6*d*-подуровень, а не 5*f*. Далее следует группа элементов (Th – No) с заполняющимся 5*f*-подуровнем, которые образуют семейство ***актиноидов***.

У лоуренсия Lr (Z = 103) новый электрон поступает на 6*d*-подуровень. Этот элемент иногда помещают в Периодической системе под лютецием. Седь-

мой период не завершен. Элементы, начиная с 104, неустойчивы и их свойства мало известны. Таким образом, с ростом заряда ядра периодически повторяются сходные электронные структуры внешних уровней. В связи с этим следует ожидать и периодического изменения различных свойств элементов.

Электронная конфигурация атома и периодическая система

Структура электронной оболочки атома и положение элемента в периодической системе связаны между собой. Зная положение элемента в периодической системе, можно определить структуру электронной оболочки атома любого элемента.

Порядковый номер элемента в периодической системе показывает заряд ядра его атома и число электронов в атоме.

Номер периода соответствует числу энергетических уровней в электронной оболочке атомов всех элементов данного периода. При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа внешнего энергетического уровня.

Номер группы соответствует, как правило, числу валентных электронов в атомах элементов данной группы.

Валентные электроны - это электроны последних энергетических уровней. Валентные электроны имеют максимальную энергию и участвуют в образовании химической связи между атомами в молекулах.

В атомах элементов главных подгрупп (А) все валентные электроны находятся на последнем энергетическом уровне и их число равно номеру группы. В атомах элементов побочных подгрупп (В) на последнем энергетическом уровне находится не более двух электронов, остальные валентные электроны находятся на предпоследнем энергетическом уровне. Общее число валентных электронов также, как правило, равно номеру группы.

Изложенное показывает, что по мере роста заряда ядра происходит закономерная периодическая повторяемость сходных электронных структур элементов, а следовательно, и повторяемость их свойств, зависящих от строения электронной оболочки атомов.

Таким образом, в периодической системе с возрастанием порядкового номера элемента свойства атомов элементов, а также свойства простых и сложных веществ, образованных этими элементами, периодически повторяются, так как периодически повторяются аналогичные конфигурации валентных электронов в атомах. В этом состоит ***физический смысл периодического закона.***

С развитием учения о строении атома появились различные теории, объясняющие причины образования химических соединений.

Одна из них объясняет образование химической связи между атомами за счет валентных электронов – электронов, расположенных на внешних орбитах и поэтому связанных с ядром наименее прочно. Поведение атомов в химических процессах зависит от того, насколько прочно их электроны удерживаются на своих орбитах. Большое значение имеют длина связи, т.е расстояние между связанными атомами и энергия электрона в атоме (энергия ионизации) энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома.

Каждый элемент периодической системы стремится к завершению внешнего энергетического уровня, образуя при этом химические связи.

Химическая связь - это взаимодействие двух атомов, осуществляемое путем обмена электронами. При образовании химической связи атомы стремятся приобрести устойчивую восьмиэлектронную (или двухэлектронную) внешнюю оболочку, соответствующую строению атома ближайшего инертного газа.

Атомы инертных газов содержат на внешнем энергетическом уровне восемь электронов, поэтому не стремятся принимать или отдавать электрон, следовательно, устойчивы и соединения не образуют. Атомы с небольшим числом электронов на внешней орбите (один, два, три) будут стремиться отдать их, т.к. на предпоследнем энергетическом уровне содержится восемь электронов. Атомы элементов, у которых на внешней орбите число электронов близко к восьми, будут стремиться принять недостающие электроны. В молекуле атом, как отдавший, так и принявший электроны, имеет устойчивую восьмиэлектронную (октет) или двухэлектронную (дуплет) оболочку.

Электроотрицательность -это способность атомов химического элемента оттягивать к себе общие электронные пары, участвующие в образовании химической связи. Самый электроотрицательный элемент - фтор, самый электроположительный - франций.



ряд электроотрицательностей

Относительные электроотрицательности элементов (по Полингу)

Типы химической связи

Химическая связь имеет электрическую природу, но осуществляется она по-разному, поэтому различают несколько типов химической связи.

Химическая связь, осуществляемая общей электронной парой, **называется атомной или ковалентной.**

Ковалентная связь –*это химическая связь, осуществляемая за счет обобществления электронных пар* между атомами неметаллов. Теорию ковалентной связи предложил в 1916 г. американский ученый Гилберт Льюис.

При образовании ковалентной связи происходит перекрывание электронных орбиталей (облаков), которое сопровождается выделением энергии. Молекулярное состояние элементов неметаллов более устойчивое, чем атомное.

Различают обменный и донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи.

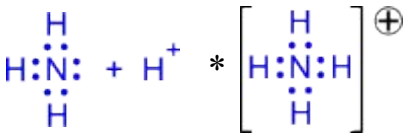
1. Обменный механизм. Каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару:

H• + •H *

H **:**H



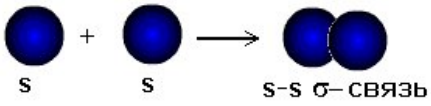
2. Донорно-акцепторный механизм. Один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь;



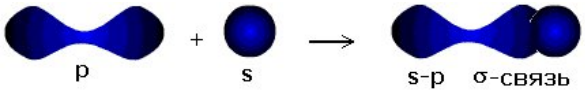
Если электронная плотность расположена симметрично между атомами, ковалентная связь называется *неполярной*. *Неполярная ковалентная связь* возникает между атомами с одинаковой электроотрицательностью (ЭО) (H_2, O_2, N_2 и т. д.). В этом случае центр общей электронной плотности находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов. По числу общих электронных пар (т.е. по кратности) различают одинарные, двойные и тройные ковалентные связи. Если между двумя атомами образуется только одна общая электронная пара, то такая ковалентная связь называется одинарной. Если между двумя атомами возникают две или три общие электронные пары, образуются кратные связи – двойные и тройные. Двойная связь состоит из одной **σ**-связи и одной **π**-связи. Тройная связь состоит из одной **σ**-связи и двух **π**-связей.

Ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится на линии, соединяющей ядра атомов, называются **σ-*связями*.**

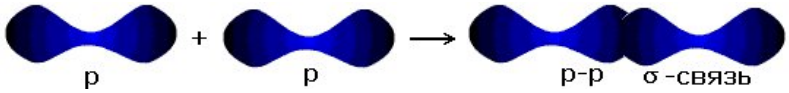
В образовании **σ**-связей могут участвовать *s*- и *s*-электроны (H_2),



s- и *p*-электроны (HCl),



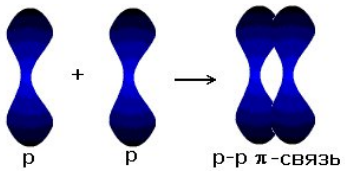
p- и *p*-электроны (Cl_2)



Кроме того, **σ**-связи могут образовываться за счет перекрывания «чистых» и гибридных орбиталей.

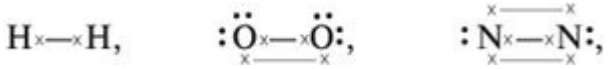
Ковалентные связи, при образовании которых область перекрывания электронных облаков находится по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов, называются **π-*связями*.**

В образовании **π**-связей могут участвовать только *p*- и *d*-электроны.



Два атома могут обобществлять несколько пар электронов. В этом случае говорят о *кратных* связях:

Ниже линиями показаны химические связи в молекулах водорода, кислорода и азота:



где пары точек (:) – спаренные электроны; «крестики» (х) – неспаренные электроны.



(или N–N) – тройная связь

Если ковалентная связь образуется между атомами с различной ЭО, то центр общей электронной плотности смещен в сторону атома с большей ЭО. В этом случае имеет место ***ковалентная полярная связь***. Двухатомная молекула, связанная ковалентной полярной связью, представляет собой диполь – электронейтральную систему, в которой центры положительного и отрицательного зарядов находятся на определенном расстоянии друг от друга.

Графический вид химических связей в молекулах хлороводорода и воды следующий:



где стрелками показано смещение общей электронной плотности.

Если электронная плотность смещена в сторону одного из атомов, то ковалентная связь называется *полярной*.

Полярность связи тем больше, чем больше разность электроотрицательностей атомов.

Ионная связь

Ионы- это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов.



(фторид натрия состоит из ионов натрия Na+ и фторид-ионов F-)

Если разность электроотрицательностей атомов велика, то электронная пара, осуществляющая связь, переходит к одному из атомов, и оба атома превращаются в ионы.

Химическая связь между ионами, осуществляемая за счет электростатического притяжения, называется *ионной связью.*

Как уже подчеркивалось выше, способность того или иного атома образовывать ионную связь характеризуют понятием степени окисления элемента.

Степень окисления- условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионный характер.

Это означает, что более электроотрицательный атом, смещая к себе полностью одну электронную пару, приобретает заряд l-. Неполярная ковалентная связь между одинаковыми атомами дает вклад в степень окисления:

Металлическая связь

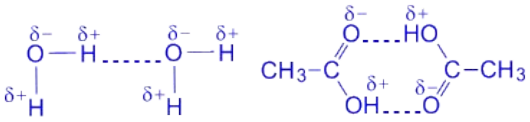
Атомы большинства металлов содержат на внешнем энергетическом уровне (от 1 до 3) электронов. Эти электроны легко (отрываются), и атомы при этом превращаются (в положительно заряженные ионы- катионы). Оторвавшиеся электроны (беспорядочно движутся) от одного (атома или катиона) к другому, связывая их вместе. При присоединении электронов к иону временно образуются (атомы), а затем электроны снова отрываются от атома, и он снова превращается в (катионы). В куске металла существуют все время то (атомы), то (катионы). Их так и называют «*атом-ионы».*

Связь в металлах между («атом-ионами») посредством (большого количества не связанных с ядрами подвижных электронов) **называется (металлической связью).**

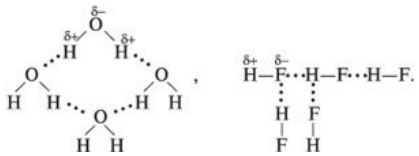
Водородная связь

Водородная связь - это связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. *Водородная связь* возникает между молекулами, в состав которых входит

водород и атомы с высокой ЭО (кислород, фтор, азот). Ковалентные связи H–O, H–F, H–N являются сильно полярными, за счет чего на атоме водорода скапливается избыточный положительный заряд, а на противоположных полюсах – избыточный отрицательный заряд. Между разноименно заряженными полюсами возникают силы электростатического притяжения – водородные связи. Водородные связи могут быть как межмолекулярными, так и внутримолекулярными. Энергия водородной связи примерно в десять раз меньше энергии обычной ковалентной связи, но тем не менее водородные связи играют большую роль во многих физико-химических и биологических процессах. В частности, молекулы ДНК представляют собой двойные спирали, в которых две цепи нуклеотидов связаны между собой водородными связями.



Межмолекулярные водородные связи между молекулами воды и фтороводорода можно изобразить (точками) следующим образом:



Вещества с водородной связью имеют молекулярные кристаллические решетки. Наличие водородной связи приводит к образованию ассоциатов молекул и, как следствие, к повышению температур плавления и кипения.

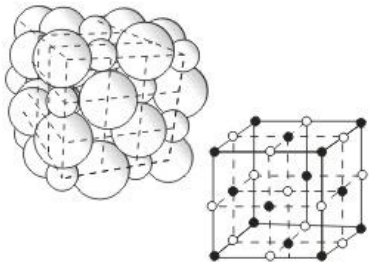
Типы кристаллических решеток

Различные виды химической связи обусловливают существование различных типов кристаллических решеток.

Вещества, состоящие из молекул, имеют *молекулярное строение*. К таким веществам относятся все газы, жидкости, а также твердые вещества с молекулярной кристаллической решеткой, например йод. Твердые вещества с атомной, ионной или металлической решеткой имеют *немолекулярное строение*, в них нет молекул. Кристаллическое строение. Оно характеризуется правильным расположением частиц в строго определенных точках пространства. При мыс-

ленном соединении этих точек пересекающимися прямыми линиями образуется пространственный каркас, который называют кристаллической решеткой.

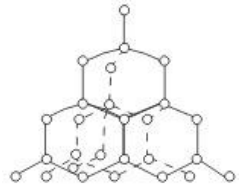
Точки, в которых размещены частицы, называются узлами кристаллической решетки. В узлах воображаемой решетки могут находиться ионы, атомы или молекулы. Они совершают колебательные движения. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает, что проявляется в тепловом расширении тел.



В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток: ионные, атомные, молекулярные и металлические.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются ионными. Их образуют вещества с ионной связью. Примером может служит кристалл хлорида натрия, в котором, как уже отмечалось, каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион - шестью ионами натрия. Такому расположению соответствует наиболее плотная упаковка, если ионы представить в виде шаров, размещенных в кристалле. Очень часто кристаллические решетки изображают, как показано на рис., где указывается только взаимное расположение частиц, но не их размеры.

Связи между ионами в таком кристалле весьма прочны. Поэтому вещества с ионной решеткой обладают сравнительно высокой твердостью. Они тугоплавки и малолетучи.



Кристаллическая решетка алмаза

Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и уменьшению прочности связи между ними. Поэтому расплавы их проводят электрический ток. Ионные соединения, как правило, легко растворяются в жидкостях, состоящих из полярных молекул, например в воде.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называются атомными. Атомы в таких решетках соединены между собой проч-

ными ковалентными связями. Примером может служить алмаз - одна из модификаций углерода. Алмаз состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя соседними атомами. В решетке алмаза, как и в решетке хлорида натрия, молекулы отсутствуют. Весь кристалл следует рассматривать как гигантскую молекулу. Атомная кристаллическая решетка характерна для твердого бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных), называются молекулярными.

Молекулы в таких решетках соединены между собой сравнительно слабыми межмолекулярными силами. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления, нерастворимы или малорастворимы в воде, их растворы почти не проводят электрический ток. Число неорганических веществ с молекулярной решеткой невелико.

Примерами их являются лед, твердый оксид углерода (IV) ("сухой лед"), твердые галогеноводороды, твердые простые вещества, образованные одно- (благородные газы), двух- (F_2, Cl_2, Br_2, I_2, H_2, O_2, N_2), трех- (O_3), четырех- (P_4), восьми- (S8) атомными молекулами. Молекулярная кристаллическая решетка йода показана на рис . Большинство кристаллических органических соединений имеют молекулярную решетку.

Особенность кристаллической решетки	**Тип кристаллической решетки**			
	Молекулярная	**Ионная**	**Атомная**	**Металлическая**
Частицы в узлах решетки	Молекулы	Катионы и анионы	Атомы	Катионы и атомы металлов
Характер связи между частицами	Силы межмолекулярного взаимодействия (в том числе водородные связи)	Ионные связи	Ковалентные связи	Металлическая связь
Прочность связи	Слабая	Прочная	Очень прочная	Разной прочности
Отличительные физические свойства веществ	Легкоплавкие или возгоняющиеся, небольшой твердости, многие растворимы в воде	Тугоплавкие, твердые, многие растворимы в воде. Растворы и расплавы проводят электрический ток	Очень тугоплавкие, очень твердые, практически нерастворимы в воде	Высокая электро- и теплопроводность, металлический блеск
Примеры веществ	Йод, вода, сухой лед	Хлорид натрия, гидроксид калия, нит-	Алмаз, кремний, бор, германий	Медь, калий, цинк, железо

		рат бария		

Рекомендуемая литература:

1. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Общая химия: учебник / И. В. Росин, Л. Д. Томина. - Москва: Издательство Юрайт, 2026. - 426 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-19149-3. - Текст: электронный - URL:https:urait.ru/bcode/583253.

2. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов/ Э. Т. Оганесян, В. А. Попков, Л. И. Щербакова, А. К. Брель; под редакцией Э. Т. Оганесяна. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва: Издательство Юрайт, 2025. - 558 с. - (Высшее образование). - ISBN 978-5-534-16033-8. - Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/560228.

3. Черникова, Н. Ю. Начала общей химии: учебник для вузов/ Н. Ю. Черникова, В. В. Самошин. - Санкт-Петербург: Лань, 2024. - 488 с. - ISBN 978-5-507-48676-2. - Текст: электронный. - URL: https://e.lanbook.com/book/394436.

4. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. - 14-е изд., стер. - Санкт-Петербург: Лань, 2025. - 744 с. - ISBN 978-5-507-50851-8. - Текст: электронный - URL: https://e.lanbook.com/book/481298.