

Лекция № 5

Электронная структура атома

Основные понятия и законы: атом, электрон, ядро, протон, нейтрон; заряд ядра; квантовые числа электронов в атоме; энергетический уровень и подуровень, электронная оболочка, орбиталь; принцип Паули, правило Хунда; правило Клечковского, валентная оболочка; электронные семейства элементов; электронная формула атома (иона); основное и возбужденное состояние атома.

Перечень умений: определять значения квантовых чисел электронов на атомных орбиталях; определять электронные семейства элементов; составлять полные и сокращенные электронные формулы атомов и ионов в основном и возбужденном состояниях; изображать графические схемы электронной структуры атома, уровня, подуровня.

Согласно современным представлениям атом состоит из положительно заряженного *ядра*, окруженного отрицательно заряженными *электронами*. Электроны удерживаются вокруг ядра силами электрического притяжения. В ядре силы ядерного взаимодействия удерживают вместе *протоны*, каждый из которых несет один положительный элементарный заряд, и электрически нейтральные *нейтроны*. *Заряд ядра* равен (в единицах элементарного заряда) числу протонов в ядре и соответственно числу электронов в нейтральном атоме. Заряд ядра определяет *порядковый номер* элемента в периодической системе и тем самым – его химическую индивидуальность.

Массы (m) и заряды (q) частиц, составляющих атом: протонов p , нейтронов n и электронов e характеризуются следующими данными:

$$m_p \approx m_n \approx 1/N_A = 1/6,02 \cdot 10^{23} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$m_e \approx (1/1840) \cdot m_p = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$q_n = 0; |q_p| = |q_e| = F/N_A = 96500/6,02 \cdot 10^{23} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл,}$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро;

$F = 96500 \text{ Кл/моль}$ – число Фарадея (заряд одного моля элементарных зарядов, например, электронов или протонов).

Размер атома по порядку величины равен 1 \AA (одному ангстрему) $1\text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ см}$. Размер ядра примерно в 10^5 раз меньше размера атома, однако в нем сосредоточено свыше 99,95 % всей массы атома.

Состояние электрона в атоме подчиняется законам квантовой механики и полностью определяется его волновой функцией ψ . Для квантовомеханической частицы нельзя одновременно точно указать значения координат в пространстве и скорости, для нее теряет смысл понятие траектории движения. Наглядно (хотя и не точно, условно) электрон в атоме можно представить как электронное облако, занимаемое некоторый объем пространства вокруг ядра.

Состояния электрона в атоме (как и любой частицы, занимающей ограниченную часть пространства) квантованы. Это означает, что такие динамические параметры как энергия, импульс (количество движения), момент импульса могут изменяться не непрерывно, а небольшими порциями, скачками. Они принимают не непрерывный, а дискретный ряд численных значений. Поэтому различные состояния электрона в атоме можно перенумеровать и охарактеризовать определенными значениями *квантовых чисел* n , l , m_l и m_s .

Особое внимание следует уделить физическому смыслу и возможным значениям квантовых чисел (табл.1).

Таблица 1

Основные свойства квантовых чисел электрона в атоме

Квантовое число	Возможное значение	Число значений	Физический смысл (что определяет квантовое число)
Главное n	1, 2, 3, 4, 5...	∞	Энергию электрона на данном уровне. Среднее расстояние электрона от атомного ядра (размер электронного облака). Порядковый номер энергетического уровня (электронной оболочки, слоя).
Орбитальное (побочное) l	0, 1, 2...(n-1) буквенные обозначения: $l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3$ $s \quad p \quad d \quad f$	n	Орбитальный момент импульса и магнитный момент электрона. Энергию электрона на подуровне данного уровня многоэлектронного атома. Форму орбитали. Энергетический подуровень.
Магнитное m_l	- l...0...+ l	(2l+1)	Проекцию орбитального момента на выделенное направление. Пространственную ориентацию орбитали (электронного облака).
Спиновое m_s	-1/2 и +1/2	2	Собственный момент импульса и магнитный момент электрона (один из двух возможных способов «вращения» электрона).

Обратите внимание, что возможные значения l и m_l зависят от выбранного значения «предыдущего» квантового числа, т.е. зависят от n для l и от l для m_l .

Каждое разрешенное *состояние* электрона в атоме характеризуется определенным набором всех четырех квантовых чисел.

Каждое значение главного квантового числа n определяет *энергетический уровень*. Совокупность электронов, характеризующихся одним и тем же значением n , называют также *электронной оболочкой* или *электронным слоем*.

Допустимые наборы первых двух квантовых чисел n и l определяют *подуровень* данного уровня. При указании подуровня приводят численное значение n и буквенное обозначение l . Например, $5s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т.д. (Какие значения l соответствуют каждому из указанных подуровней?) На графических схемах атомные орбитали подуровня располагаются рядом по горизонтали. Этим подчеркивают, что энергия таких орбиталей одинакова (в отсутствие внешних электрических и магнитных полей). Например: $3d$ 

Допустимые наборы первых трех квантовых чисел n , l и m_l определяют *атомную орбиталь* электрона: они характеризуют соответственно размер, форму и пространственную ориентацию орбитали. На графических схемах каждая орбиталь обозначается условно так:  (квантовая ячейка).

Запомните буквенные обозначения подуровней. Атомные орбитали на подуровнях, которым отвечают значения l , равные 0, 1, 2, и 3, также называются соответственно *s*-, *p*-, *d*- и *f*- орбиталями.

Заполнение орбиталей в многоэлектронных атомах регулируется двумя основными принципами: принципом Паули и принципом наименьшей энергии.

Принцип Паули – фундаментальный закон природы, заключающийся в том, что *две тождественные квантомеханические частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии* (в данной системе).

По принципу Паули в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех четырех квантовых чисел. Отсюда следует, что допускаются лишь следующие четыре возможности заполнения каждой отдельной орбитали: 

(свободная орбиталь), \uparrow , \downarrow (орбитали, занятые одним электроном с различной ориентацией спина) и $\uparrow\downarrow$ (орбиталь, занятая парой электронов с противоположными спинами). На схемах электроны показываются стрелками, различая две возможные ориентации их спинов: $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$.

По принципу наименьшей энергии электроны в невозбужденных (т.е. устойчивых) состояниях занимают те свободные орбитали, на которых их энергия наименьшая. В многоэлектронных атомах порядок возрастания энергии и, следовательно, порядок последовательного заполнения электронами различных уровней и подуровней определяется *правилами Клечковского*, которые учитывают зависимость энергии орбитали от значений как главного (n), так и орбитального (l) квантовых чисел. Согласно этим правилам, энергия атомных орбиталей возрастает в порядке увеличения суммы ($n + l$), а при одинаковых значениях этой суммы – в порядке последовательного увеличения главного квантового числа n .

Порядок заполнения электронами орбиталей одного и того же подуровня (при постоянных значениях n и l) определяется *правилом максимального суммарного спина Хунда*. По этому правилу свободные орбитали подуровня заполняются электронами сначала по одному и при одинаковой ориентации их спинов.

Изучая электронное строение атома, целесообразно сразу же связать его с периодической системой элементов, т.к. структура последней является непосредственным отражением последовательности заполнения электронами уровней и подуровней в атомах химических элементов. Порядковый номер периода равен значению главного квантового числа электронов наружного уровня. Каждый период начинается с заполнения s -подуровня внешнего электронного уровня и заканчивается заполнением его же p -подуровня (кроме I периода, в котором заполняется только подуровень $1s$). В каждом периоде заполняется одна *валентная оболочка*.

Валентную оболочку составляют *валентные орбитали*. Валентные орбитали – имеющие близкие значения энергии наружные орбитали атома, которые принимают участие в образовании химической связи. К ним относятся орбитали s - и p -подуровней наружного уровня, d -подуровня предыдущего уровня и f -подуровня второго снаружи уровня, если таковые существуют. В табл. 3 фактически приведены, таким образом, составы валентных оболочек атомов элементов различных периодов таблицы Д. И. Менделеева. В атомах элементов I периода валентную оболочку составляет только подуровень $1s$, II периода – подуровни $2s$ и $2p$, IV периода – $4s$, $3d$ и $4p$ и т.д.

Обратите внимание, что в валентную оболочку могут входить орбитали с различными значениями n . Это связано с разной степенью экранирования имеющих различную форму s -, p -, d - и f -орбиталей наружной (валентной) оболочки электронами внутренних слоев. (Степень их экранирования возрастает в указанном ряду). «По Клечковскому» заполняются только наружные оболочки. Во внутренних электронных слоях энергетически близки и поэтому образуют оболочки электроны с одинаковым значением главного квантового числа n .

Электронные структуры атомов изображают с помощью графических схем или электронных формул. При составлении полной электронной формулы записывают условные обозначения всех полностью или частично занятых подуровней, указывая с помощью верхнего числового индекса количество электронов, размещенных на каждом подуровне.

Важно научиться определять семейство по положению элемента в Периодической системе. Элементы s -семейства включают H, He и элементы главных подгрупп I и II группы, p -элементы располагаются в главных подгруппах III – VIII групп. Элементы d -семейства расположены в побочных подгруппах всех восьми групп, включая «триады» подгруппы VIIIВ, например, Fe, Co и Ni в IV периоде. Элементы f -семейств (лантаноиды и актиноиды) расположены в дополнительных рядах таблицы.

Для элементов каждого семейства можно указать общую электронную формулу:

<i>s</i> -семейство	$ns^{1 \rightarrow 2}$	$n \geq 1$
<i>p</i> -семейство	$ns^2 np^{1 \rightarrow 6}$	$n \geq 2$
<i>d</i> -семейство	$ns^2(n-1)d^{1 \rightarrow 10}$	$n \geq 4$
<i>f</i> -семейство	$ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{1 \rightarrow 14}$	$n \geq 6$

где n – главное квантовое число электронов внешнего энергетического уровня (номер периода).

Для составления сокращенной электронной формулы атома элемента необходимо:

- определить, к какому семейству относится элемент;
- подставить в общую формулу семейства значение n , равное номеру периода, в котором расположен элемент;
- подсчитать количество электронов на заполняемом подуровне, для чего найти последовательный номер элемента, считая от первого элемента семейства элемент в данном периоде.

Для краткой записи полной электронной формулы атомов часто используют символ инертного газа для обозначения атомного остова – внутренних электронных слоев, лежащих под валентной оболочкой. Например, полные электронные формулы атомов, рассмотренных в примере 10, можно записать следующим образом: Ca – (Ar) $4s^2$, Ru – (Kr) $5s^2 4d^6$, Mn – (Ar) $4s^2 3d^5$, Ga – (Ar) $3d^{10} 4s^2 4p^1$, Bi – (Xe) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, U – (Rn) $7s^2 6d^1 5f^3$. При этом после символа остова нужно обязательно указывать все подуровни валентной оболочки, включая и полностью заполненные.

Устойчивая электронная структура атомов ряда *d*- и *f*-элементов может несколько отклоняться от изложенных простых правил. Например, электронную формулу атома хрома – четвертого *d*-элемента в IV периоде по правилам следовало бы записать так: $4s^2 3d^4$. Однако на самом деле реализуется конфигурация с заполненными по одному электрону пятью *3d*-орбиталями: Cr – $4s^1 3d^5$. Эта ситуация получила название «провал электрона» (в приведенном случае – с *4s* на *3d*-подуровень). По этой же причине атомы металлов подгруппы IB: Cu, Ag и Au – имеют электронную формулу $ns^1(n-1)d^{10}$, а не $ns^2(n-1)d^9$. А у атома Pd с *5s*-подуровня «проваливаются» оба электрона: $5s^2 4d^8 \rightarrow (4s^2 4p^6) 4d^{10}$. Поэтому палладий – единственный элемент Периодической системы, у которого значение n для электронов наружного слоя не совпадает с номером периода.

Объясняются «провалы» электронов образованием более симметричных (и потому энергетически выгодных) полностью или наполовину заполненных подуровней *d* и *f* (d^5 и d^{10} , f^7 и f^{14}). Особенно часто наблюдаются «провалы» $(n-1)d^1 \rightarrow (n-2)f$ в семействах *f*-элементов. Если вам нужны точные электронные атомов *d*- и *f*-семейств, сверяйтесь со справочными таблицами!

Электронная конфигурация атома в *невозбужденном состоянии* (последнее называют также *основным* или *стационарным*) изменяется при возбуждении атома, сопровождающемся возрастанием его энергии при тепловом или световом (видимом и ультрафиолетовом) возбуждении, наиболее часто встречающимся при протекании химических реакций, электронная пара на валентной орбитали «распаривается» и один из электронов переходит на свободную орбиталь более высоколежащего по энергии подуровня в пределах того же энергетического уровня.

При составлении электронных формул простых (т.е. одноатомных) ионов необходимо учитывать следующие правила их образования:

а) простые анионы образуются *p*-элементами, относящимся к неметаллам, путем полного заполнения *p*-подуровня до устойчивой октетной наружной оболочки $ns^2 np^6$, характерной для нейтральных атомов инертных газов. Из элементов всех других семейств лишь водород способен образовывать устойчивые анионы – гидрид-ионы H⁻; при этом его единственный уровень полностью достраивается до $1s^2$;

б) простые катионы образуются при ионизации атомов металлов (всех электронных семейств) до заряда, не превышающего обычно +3 (редко +4). Металлы в более высоких

степенях окисления образуют соединения с сильно выраженным ковалентным характером и не существуют в виде простых катионов;

в) простые катионы s - и p -элементов образуются путем отдачи валентных электронов в порядке, обратном заполнению орбиталей электронами в атомах;

г) при образовании катионов d - и f -элементов сначала удаляются электроны с подуровня ns наружного уровня.