

Электронное строение атомов и Периодическая таблица элементов Д.И.Менделеева

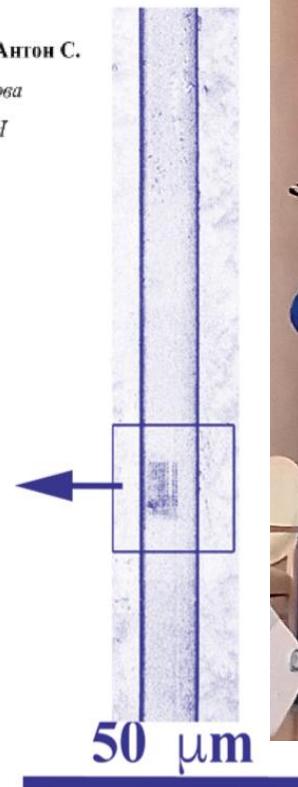
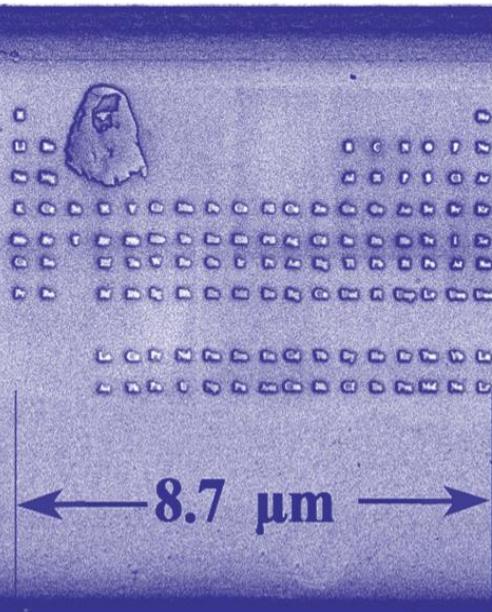
Международный год ПСЭ

«Нанотаблица» Д.И. Менделеева

Архарова Наталья А., Орехов Андрей С., Орехов Антон С.

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН



Элементы - стихии



Золото
(Солнце)



Серебро
(Луна)



Медь
(Венера)



Железо
(Марс)



24

Олово
(Юпитер)



Свинец
(Сатурн)

Ртуть
(Меркурий)



Кадр из мультфильма про Аватара

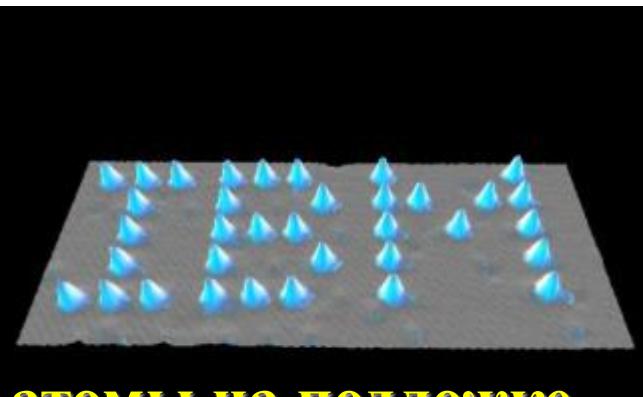
Атомы Демокрита

«Атом» (греч.) - «неделимый». Непрерывная материя состоит из множества мельчайших и поэтому невидимых глазом частиц: древнегреческий философ Демокрит (V век до н. э.).

Представим, что у нас есть самый острый в мире нож. Берем любой материальный объект и разрезаем его пополам, затем одну из получившихся половинок также разрезаем пополам, затем разрезаем пополам одну из получившихся четвертинок и так далее. Рано или поздно, утверждал он, мы получим частицу столь мелкую, что дальнейшему делению на две она не поддается. Это и будет неделимый *атом* материи. По представлениям Демокрита атомы были вечными, неизменными и неделимыми. Изменения во Вселенной происходили исключительно из-за изменений в связях между атомами, но не в них самих.



Атомы есть!

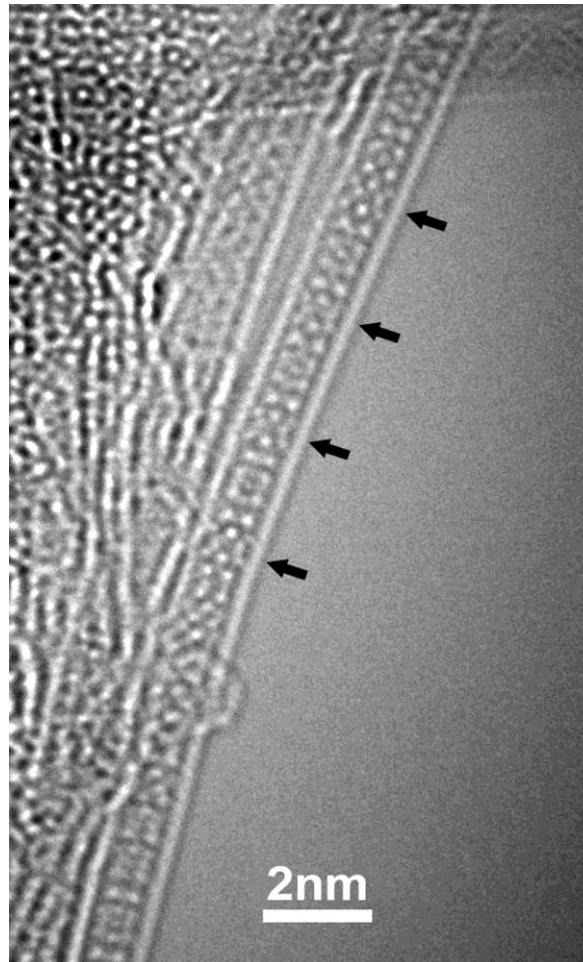


атомы на подложке

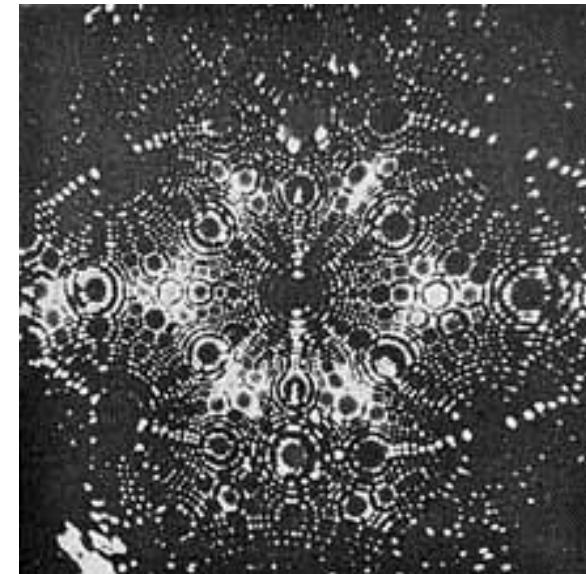


решетка графит

Сканирующая
Зондовая
Микроскопия



Просвечивающая
Электронная
Микроскопия



Ионная
Микроскопия



Поиск элементарных «кирпичиков», из которых состоит вещество, занял многие столетия и понятие о строении атомов составляет сейчас основу химических знаний.

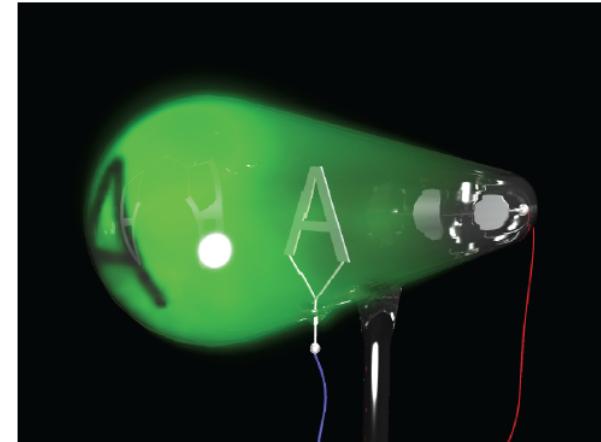
Атом в химии не рассматривается как универсальный и неделимый «кирпичик», напротив, атомы разнообразны, поскольку составляют разные по свойствам химические элементы, а разные атомы могут взаимодействовать друг с другом химически, образуя сложные вещества за счет протекания химических превращений.

Сложность строения атомов

- Электролитическая диссоциация
- Электролиз
- Фотоэффект (Столетов)
- Естественная радиоактивность (Беккерель, 1896 г.) – урановая смоляная руда: засвечивание фотопленки, ионизация газов, свечение флуоресцирующих веществ ZnS (RaSO_4)
- Супруги Кюри – Ra, Po
- Природа α -, β -, γ -лучей (Резерфорд, 1899-1903 гг.)
- Обнаружение атомных ядер (Резерфорд, Гейгер, 1909-1911 гг.)
- Заряд электрона (Малли肯, 1909-1914 гг.)
- Дискретность энергии электрона (Франк, Герц, 1912 г.)
- Заряд ядра равен атомному номеру (Мозли, 1913 г.)
- Открытие протона (Резерфорд, 1920 г.) и нейтрона (Чедвик, 1932 г.)

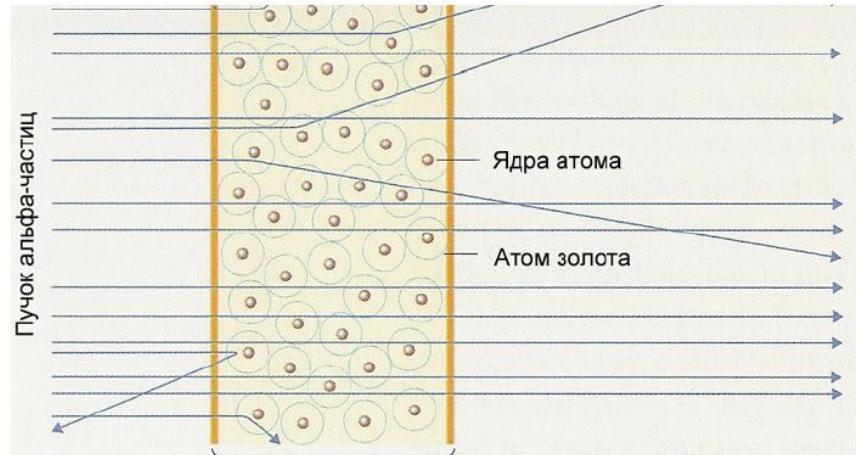
АТОМ: ЭЛЕКТРОНЫ

- XIX век, феномен катодных лучей: герметичная стеклянная трубка, заполненную разреженным газом с *катодом (-)* и *анодом (+)*. При подаче высокого напряжения разреженный газ в трубке начинал светиться, это свечение приписывали *катодным лучам*.
- Катодные лучи представляют - волновые возмущения невидимого эфира или заряженных молекул газа? В 1897 году английский физик Дж. Дж. Томсон показал, что: (1) катодные лучи отклоняются в магнитном поле в отсутствие электрического; (2) катодные лучи отклоняются в электрическом поле в отсутствие магнитного; и (3) при одновременном действии электрического и магнитного полей сбалансированной интенсивности, ориентированных в направлениях, вызывающих по отдельности отклонения в противоположные стороны, катодные лучи распространяются прямолинейно, то есть действие двух полей взаимно уравновешивается. Так ведут себя отрицательно заряженные электроны.



Атом: ядра (опыт Резерфорда)

В 1911 г. Эрнесту Резерфорду провел эксперимент, используя свинцовый ящик с узкой прорезью, внутрь которого был помещен радиоактивный материал, и мишень из тончайшей золотой фольги. После столкновения с атомами фольги альфа-частицы продолжали свой путь и попадали на люминесцентный экран, установленный позади мишени, на котором при попадании на него альфа-частиц регистрировались вспышки. По ним экспериментатор мог судить, в каком количестве и насколько альфа-частицы отклоняются от направления прямолинейного движения в результате столкновений с атомами фольги. Обнаружено, что большинство частиц проникало сквозь золото, но была и небольшая доля альфа-частиц, которая буквально отскакивала от мишени обратно, назад, как будто они налетели на что-то очень маленькое и очень тяжелое («ядро»).



АТОМ – ХИМИЧЕСКИ НЕДЕЛИМАЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНАЯ ЧАСТИЦА

Атом состоит из атомного ядра и электронов

Атомное ядро образовано нуклонами – протонами и нейтронами

Частица	Символ	Масса в а.е.м.	Относительная масса	Относительный заряд
Протон	${}^1_1 p$	1.0073	1	+1
Нейтрон	${}^1_0 n$	1.0087	1.0014	0
Электрон	e^-	0.00055	0.00054	-1

* Масса протона: $1.673 \cdot 10^{-27}$ кг

** Элементарный заряд: $1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл

Атомное ядро характеризуется массовым числом

$A = Z + N$ Z – число протонов (заряд)

N – число нейтронов

A – число нуклонов (массовое число)

Атомы с разными A , но одинаковыми Z называются изотопами

Примеры изотопов: ${}^{10}B$, ${}^{11}B$, ${}^{12}C$, ${}^{13}C$, ${}^{14}C$, ${}^{121}Sb$, ${}^{123}Sb$, ${}^{235}U$, ${}^{238}U$, ${}^{239}U$

Изотопно чистые элементы: ${}^{19}F$, ${}^{27}Al$, ${}^{31}P$, ${}^{55}Mn$, ${}^{197}Au$, ${}^{209}Bi$

Ядерные реакции

Типы радиоактивного распада

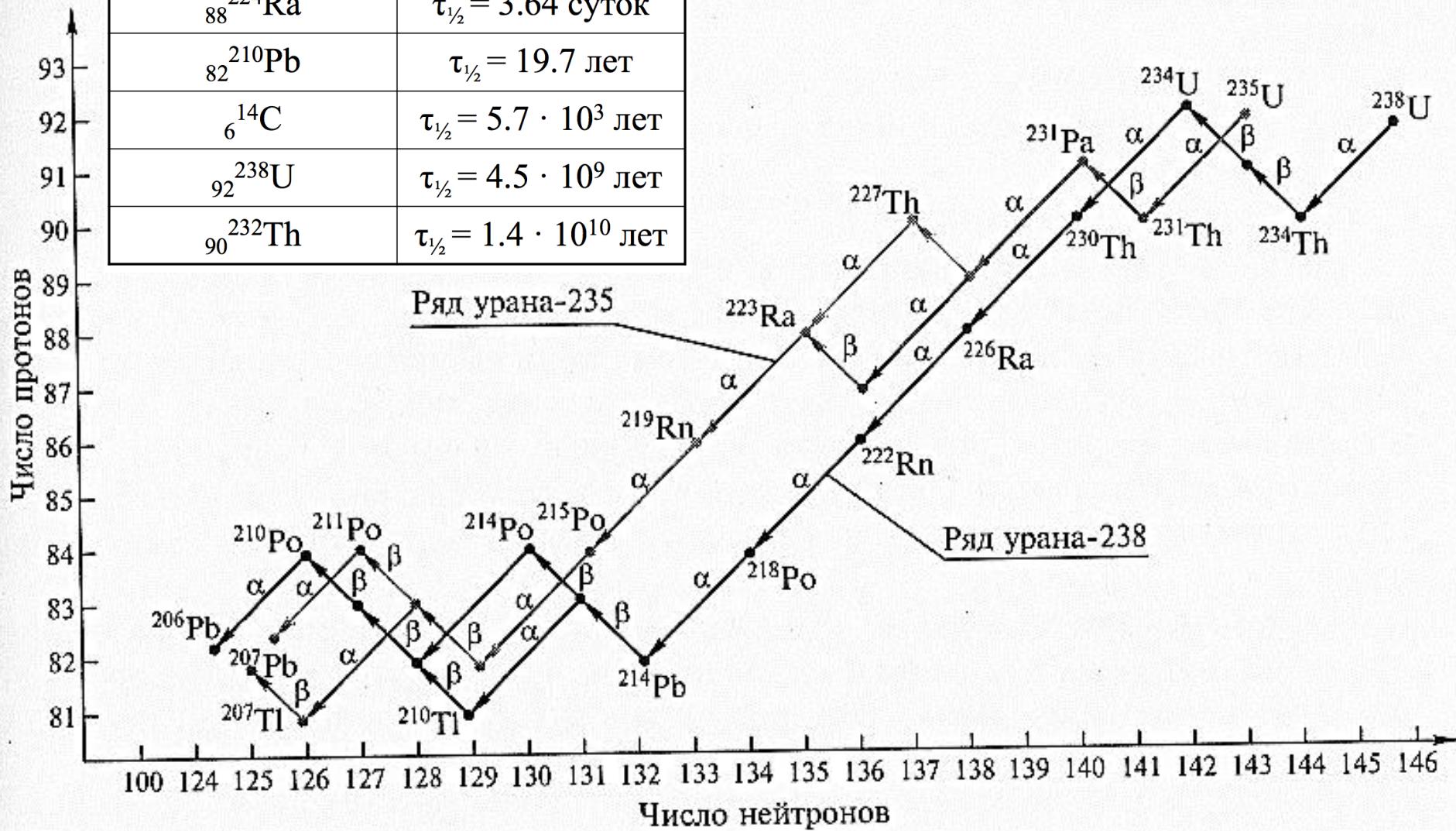
Тип распада	Испускаемая частица	Процесс в ядре	Пример	Образующийся элемент
α	α -частица — ядро атома гелия ${}_2^4\text{He}$	Потеря ядром α -частицы	${}_{88}^{226}\text{Ra} \rightarrow {}_{86}^{222}\text{Rn} + {}_2^4\text{He}$	Заряд ядра меньше на 2, массовое число меньше на 4
β^-	Электрон (e^-)	${}_{0}^1n \rightarrow {}_{1}^1p + e^- + \tilde{\nu}^*$	${}_{6}^{14}\text{C} \rightarrow {}_{7}^{14}\text{N} + e^-$	Заряд ядра больше на 1, массовое число то же
β^+	Позитрон (e^+)	${}_{0}^1n \rightarrow {}_{1}^1p + e^+ + \nu^*$	${}_{19}^{38}\text{K} \rightarrow {}_{18}^{38}\text{Ar} + e^+$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
K-захват	Захват ядром электрона	${}_{1}^1p + e^- \rightarrow {}_{0}^1n$	$\begin{array}{c} {}_{4}^7\text{Ra} + e^- \rightarrow {}_{3}^7\text{Li} \\ \text{Be} \end{array}$	Заряд ядра меньше на 1, массовое число то же
γ	Электромагнитное излучение высокой энергии	Переход ядра на уровень с меньшей энергией	Обычно сопровождает другие виды распада	Не вызывает изменения в строении ядра

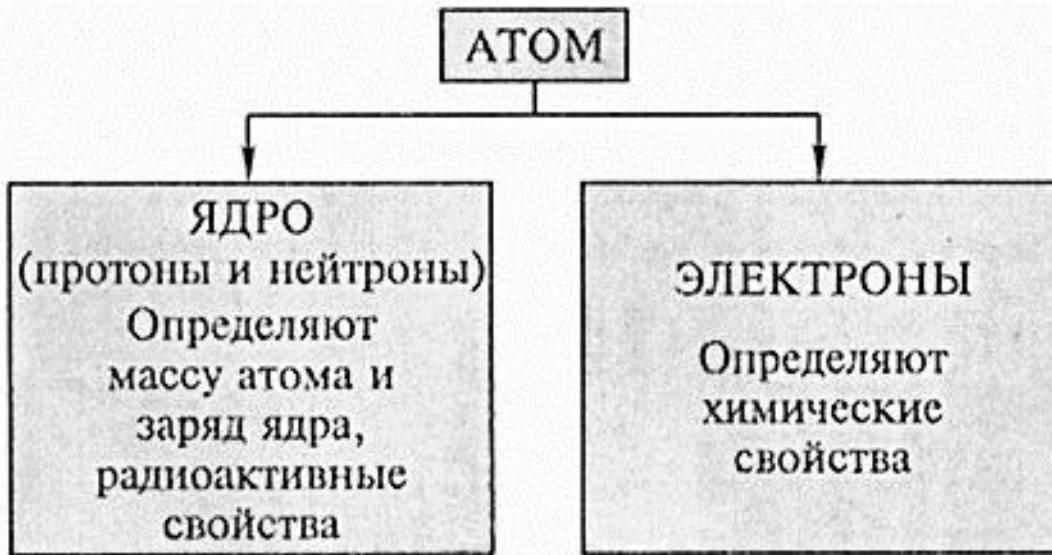


* $\tilde{\nu}$, ν — антинейтрино и нейтрино — элементарные частицы, не имеющие заряда и массы покоя и отличающиеся спином.

Радиоактивные ряды

$^{212}_{84}\text{Po}$	$\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7}$ с
$^{214}_{83}\text{Bi}$	$\tau_{1/2} = 19.7$ мин
$^{224}_{88}\text{Ra}$	$\tau_{1/2} = 3.64$ суток
$^{210}_{82}\text{Pb}$	$\tau_{1/2} = 19.7$ лет
$^6_{14}\text{C}$	$\tau_{1/2} = 5.7 \cdot 10^3$ лет
$^{238}_{92}\text{U}$	$\tau_{1/2} = 4.5 \cdot 10^9$ лет
$^{232}_{90}\text{Th}$	$\tau_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{10}$ лет





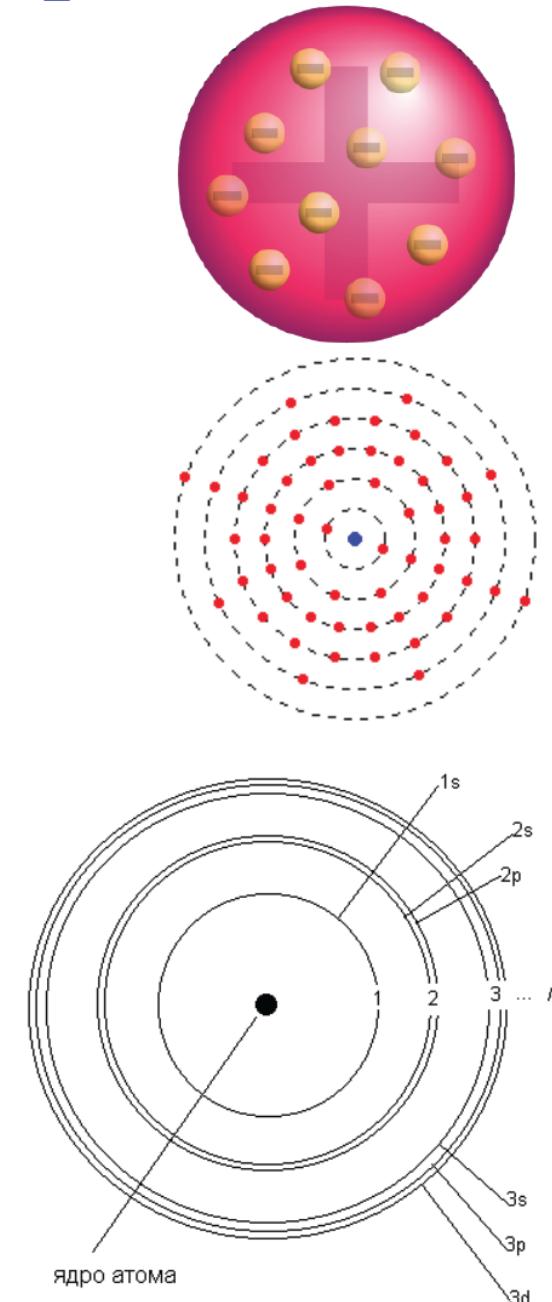


В определении атома указано, что он неделим **химически**, то есть при тех уровнях энергетических воздействий, которые реализуются при химических превращениях, атом изменяет лишь состояние нескольких «внешних» электронных уровней, при этом ядро атома остается абсолютно неизменным. Влияние изотопов (то есть, изменение атомной массы при постоянном заряде ядра) незначительно сказывается на особенностях химических превращений (за исключением изотопов водорода, протия,дейтерия и трития, массы которых отличаются кратно), однако «изотопные эффекты» известны в химии. В то же время, велика роль изотопов в радиохимии и ряде важных методов исследования вещества (ЯМР, Мессбауэровская спектроскопия и проч.). Таким образом, **заряд ядра**, задающий по факту строение электронной оболочки атома – основной «химический» параметр атома.

Три шага эволюции теорий строения атома

- **Модель Томсона** (пуддинговая модель): сгусток положительного и отрицательного зарядов
- **Модель Резерфорда** (планетарная): в центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома, весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре, вокруг ядра вращаются электроны. Их число равно положительному заряду ядра.
- **Модель Бора** (квантово-химическая):

1. Электрон проявляет двойственную (корпускулярно — волновую) природу; как частица электрон имеет определенную массу и заряд, а как волна — способность к дифракции (огибания препятствия).
2. Для электрона невозможно одновременно и точно измерить координату и энергию. В каждый момент времени можно определить только одно из этих свойств (принцип неопределенности Гейзенберга).
3. Электрон в атоме не вращается вокруг ядра по определенной траектории, а может двигаться в любой части олоядерного пространства. Однако вероятность нахождения его в разных частях пространства неодинакова.
4. Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов. Число протонов равно атомному номеру элемента (протонное число), а сумма чисел протонов и нейтронов (нуклонов) соответствует его массовому числу.





Модель Бора в настоящий момент – основа описания строения атомов, в том числе в интересах химии. В ней «зашит» не только механистический принцип движения электронов по орбитам вокруг заряженного ядра атома, в котором сосредоточена практически вся его масса, но и особенности, связанные с квантовой механикой, что позволяет перейти на новый уровень понимания сути химических взаимодействий между атомами.

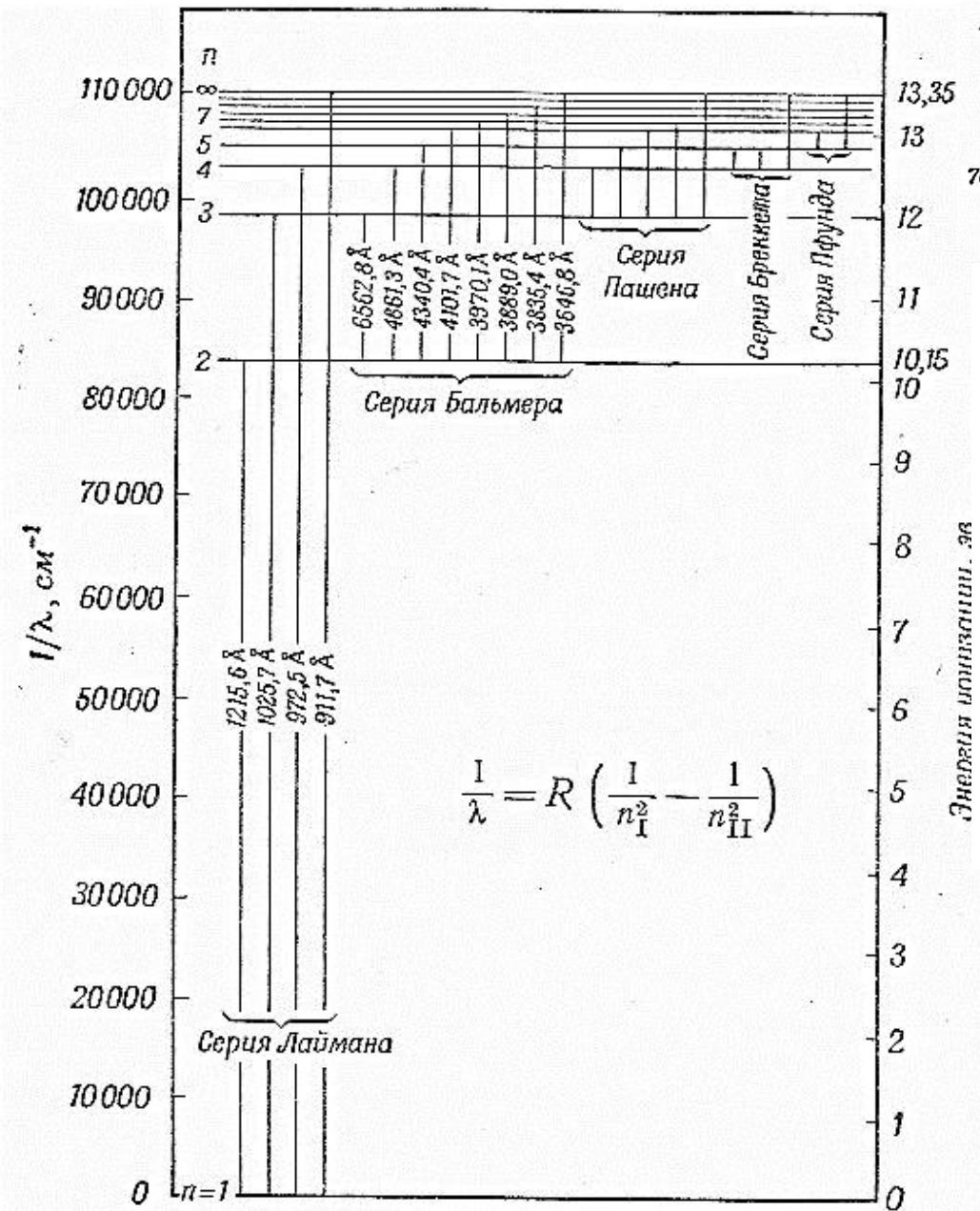
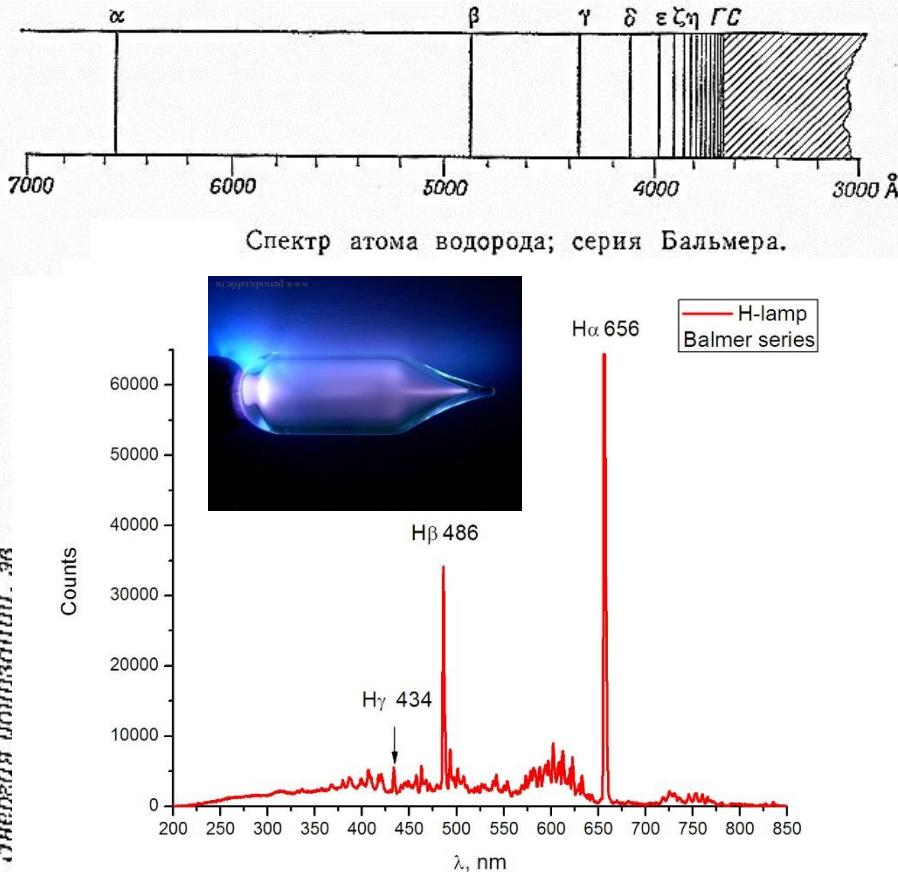


Диаграмма термов атома водорода (энергетические уровни и электронные переходы).



Квантовая механика – это система понятий, предназначенная для описания свойств микромира. Основные положения: энергия распространяется и передается не непрерывно, а порциями – **квантами** $E = h \cdot v$, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с(кг·м²/с) – постоянная Планка, движение микрочастиц имеет **волевой** характер $\lambda = h/(m \cdot v)$, частица материи является волной, квантовая механика определяет **вероятность** нахождения микрочастицы в точке пространства.

Во-первых, все микрочастицы, включая электроны, обладают свойствами, как частицы, так и волн (корпускулярно – волевой дуализм). Масса (m) любой частицы и ее скорость (v) связаны с длиной волны (λ) *уравнением де Броиля*:

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

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

Во-вторых, невозможно одновременно точно определить положение (координату) и импульс электрона (*принцип неопределенности Гейзенberга*). Погрешности в определении координаты (Δx) и импульса (Δmv) связаны соотношением:

$$\Delta x \cdot \Delta mv \geq \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

В-третьих, энергия электромагнитного излучения (в том числе и электронов) изменяется не непрерывно, а порциями – **квантами**. Изменение энергии электрона от E_1 до E_2 сопровождается поглощением света с частотой (v), определяемой *уравнением Планка*:

$$E_2 - E_1 = h \nu.$$

Кот Шредингера

Есть ящик и кот. В ящике имеется механизм, содержащий радиоактивное атомное ядро и ёмкость с ядовитым газом. Вероятность распада ядра за 1 час составляет 50%. Если ядро распадается, открывается ёмкость с газом и кот погибает. Квантовая механика утверждает, что атомное ядро находится во всех возможных состояниях одновременно. До открытия ящика система «кот—ядро» находится в состоянии «ядро распалось, кот мёртв» с вероятностью 50% и в состоянии «ядро не распалось, кот жив» с вероятностью 50%. Получается, что кот, сидящий в ящике, и жив, и мёртв одновременно. Если же ящик открыть, то экспериментатор может увидеть только какое-нибудь одно конкретное состояние — «ядро распалось, кот мёртв» или «ядро не распалось, кот жив».





Кот Шредингера – художественный образ («мем»), объясняющий простым языком кажущиеся «парадоксы» квантовой механики.

Уравнение Шредингера

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

E – полная энергия частицы с координатами x,y,z

U – потенциальная энергия частицы (x,y,z)

Ψ – волновая функция: описывает волны вероятности

∇ – действующий на функцию оператор:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

Уравнение Шредингера описывает эволюцию волн вероятности (распространение волн!)

$|\Psi|^2$ – вероятность нахождения электрона в заданной точке пространства

Уравнение Шредингера имеет аналитическое решение только для атома водорода и водородоподобных ионов; для других атомов и ионов – приближенные решения

Решением уравнения Шредингера являются волновые функции $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ и соответствующие им энергии E_1, E_2, \dots, E_n

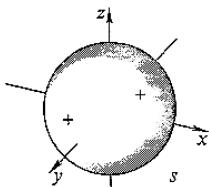
Квантовые числа, характеризующие электрон в атоме

Квантовое число	Принимаемые значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное (n)	1, 2, 3, ..., ∞	Энергия (E) уровня. Среднее расстояние (r) от ядра	$n = \infty$ — отсутствие взаимодействия с ядром, $E = 0$
Орбитальное (l)	0, 1, ..., ($n - 1$) всего l значение для данного n	Орбитальный момент количества движения — форма орбитали	Обычно используют буквенные символы: $l: 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4$ $s \ p \ d \ f \ g$
Магнитное (m_l)	$-l, \dots, 0, \dots, l$ всего $2l + 1$ значение для данного l	Ориентация момента количества движения — расположение орбитали в пространстве	При помещении в магнитное поле орбитали с различными m_l имеют разную энергию
Спиновое (m_s)	$\pm \frac{1}{2}$ не зависит от свойств орбитали	Ориентация собствен- ного магнитного мо- мента	Обозначают \uparrow или \downarrow

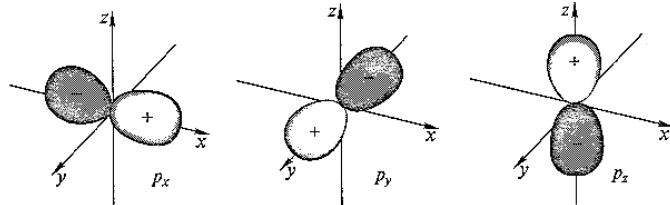
!

Квантовые числа n , l и m_l определяют энергию,
форму и пространственное расположение орбиталей

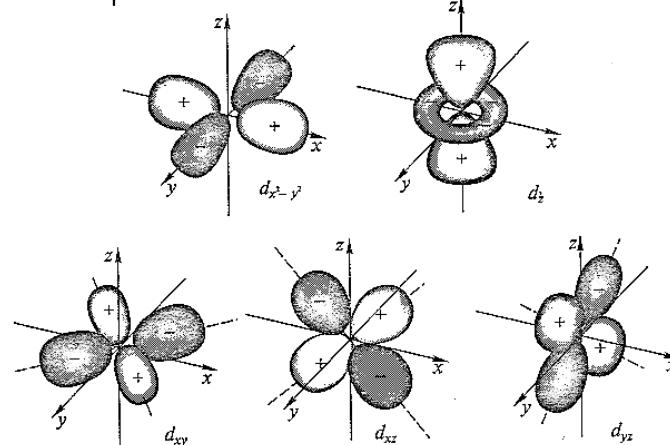
$l=0$
(s)



$l=1$
(p)

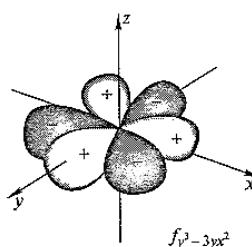


$l=2$
(d)



$l=3$
(f)

Пример одной из семи орбиталей



Побочное (орбитальное) квантовое число

$l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$: форма АО

В химии принято работать с «образами», описывающими вероятность распределения электронной плотности в пространстве – с **орбиталями**. Такая визуализация позволяет перейти на привычный химикам язык описания формирования химических связей за счет «взаимодействия» (перекрывания) орбиталей и изменениях их «формы», что описывает то или иное перераспределение электронной плотности в системе.

Волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера, называется **орбиталью** – областью пространства, вероятность нахождения электрона в которой $\geq 95\%$

<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	Орбиталь	Число орбиталей
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	4
	1	-1, 0, 1	2p _x , 2p _y , 2p _z	
3	0	0	3s	9
	1	-1, 0, 1	3p _x , 3p _y , 3p _z	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz} , 3d _{z2} , 3d _{x2-y2}	
4	0	0	4s	16
	1	-1, 0, 1	4p _x , 4p _y , 4p _z	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d _{xy} , 4d _{xz} , 4d _{yz} , 4d _{z2} , 4d _{x2-y2}	
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f _{x3} , 4f _{y3} , 4f _{z3} , 4f _{x(y2-z2)} , 4f _{y(z2-x2)} , 4f _{z(x2-y2)} , 4f _{xyz}	

Спиновое квантовое число s - направление (“проекция”) собственного магнитного момента $+ \frac{1}{2}$ и $- \frac{1}{2}$

Принцип Паули (в атоме не существует двух электронов, состояние которых описывается одинаковым набором всех (4) квантовых чисел) $\rightarrow N = 2n^2$ (емкость оболочки), «спаривание» электронов на одной орбитали

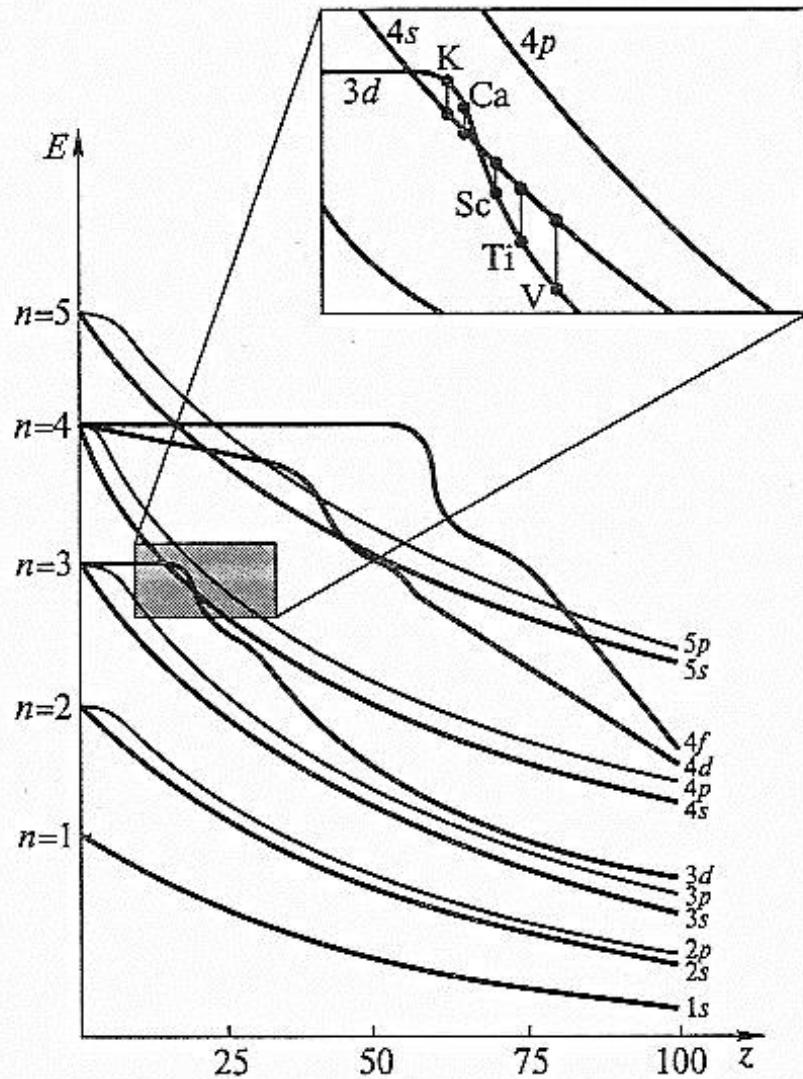
Правило Хунда (в пределах одного подуровня электроны распределяются так, чтобы суммарный спин был максимальен) \rightarrow суммарный спин электронов на одинаковых АО стремится к max, «энергия спаривания» электронов

Принцип наименьшей энергии: правило Клечковского (энергия увеличивается в порядке возрастания суммы $n+1$) \rightarrow стремление к $\min(n + 1)$, а при фиксированной $(n + 1)$ – к $\min n$



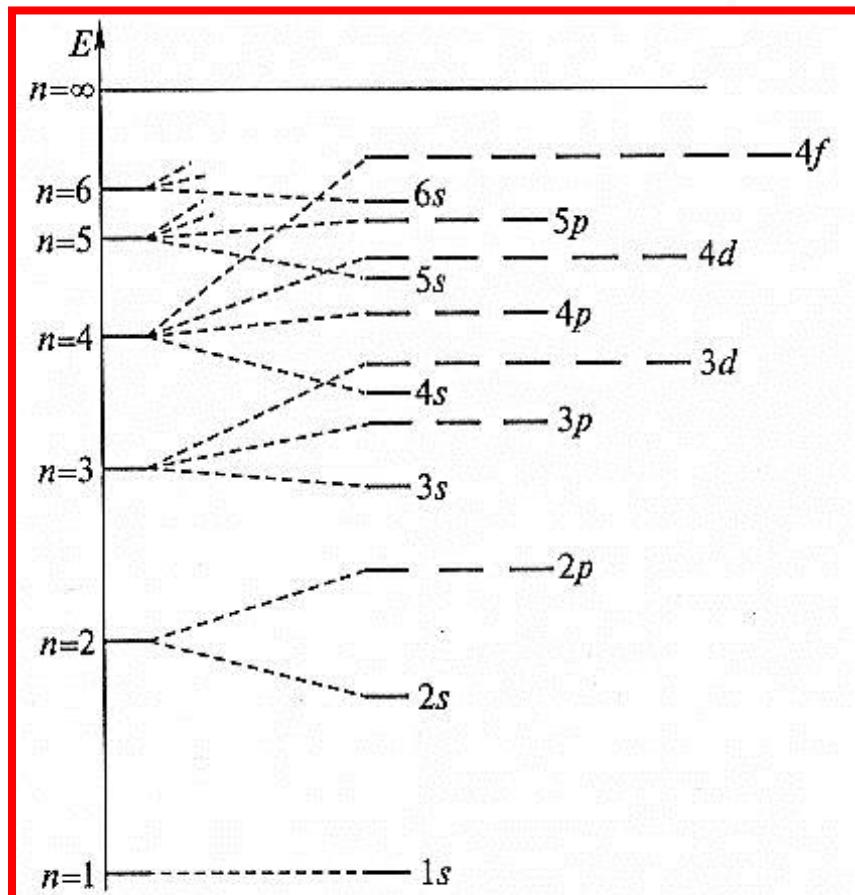
Электрон относится к «фермионам» - квантовым частицам (системам) с нецелочисленным суммарным спином. Для них квантовая статистика соответствует принципам Паули и Хунда. Существуют и системы с целочисленным спином (бозоны, например, куперовские пары электронов или «дырок» в сверхпроводниках), для которых статистика другая, и поэтому правила Паули и Хунда не применяются.

Энергия орбиталей



Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра (n — главное квантовое число)

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d < 5f.$$



Распределение орбиталей водородоподобного атома по энергиям; n — главное квантовое число



Правило Клечковского: заполнение электронами орбиталей в атоме происходит в порядке возрастания суммы **главного** и **орбитального** квантовых чисел ($n+l$). При одинаковой сумме раньше заполняется орбита с меньшим значением n .

Правило Клечковского лишь полуэмпирически описывает поведение многоэлектронных систем и начинают плохо работать для тяжелых атомов (например, актинидов). Тем не менее, для многих других случаев они отлично описывают «проскоки электронов» между оболочками, то есть позволяют адекватно оценить правильную электронную конфигурацию атомов.

$$\Psi = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$R(r)$ – радиальная часть волновой функции

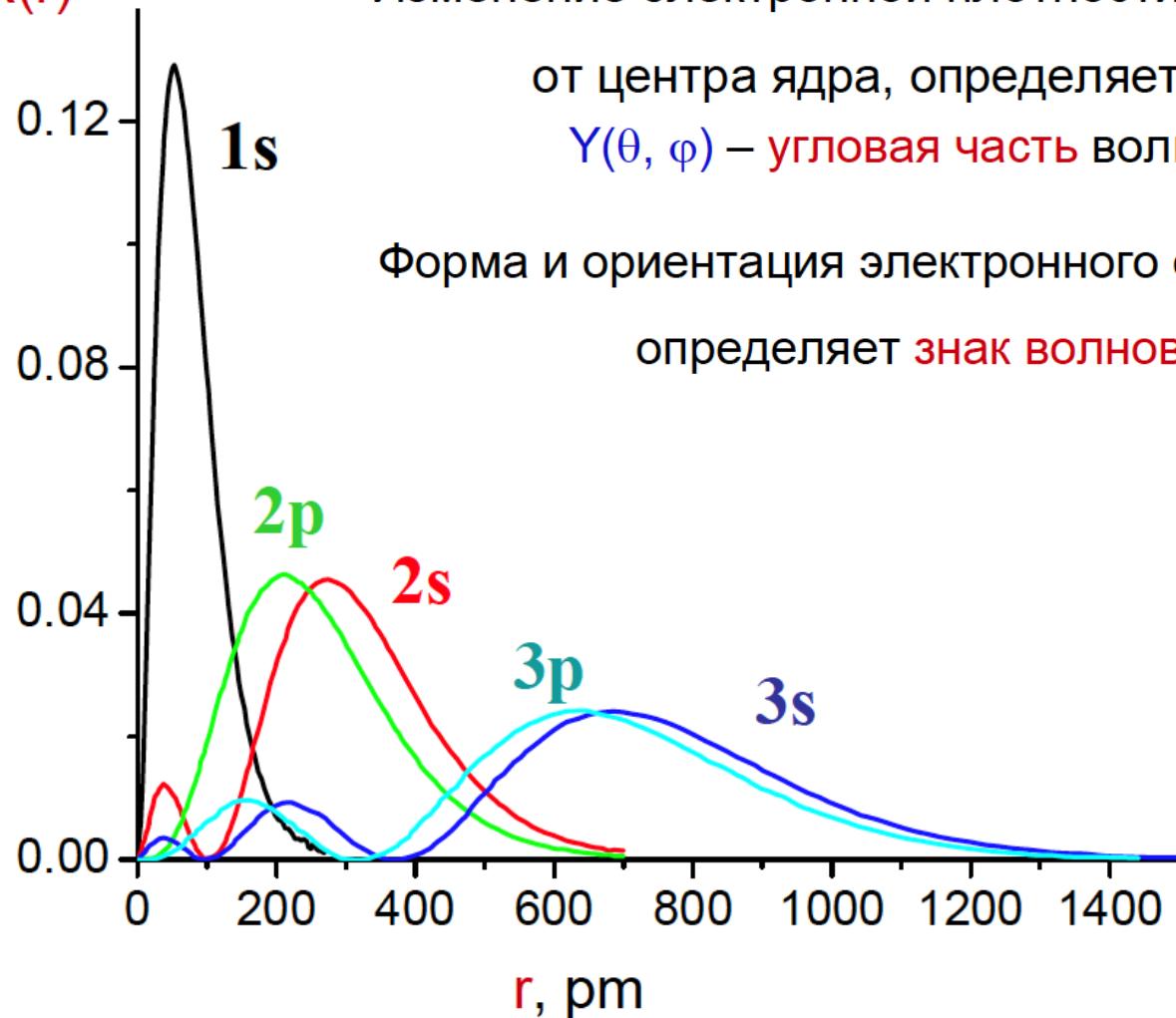
$$4\pi r^2 R(r)^2$$

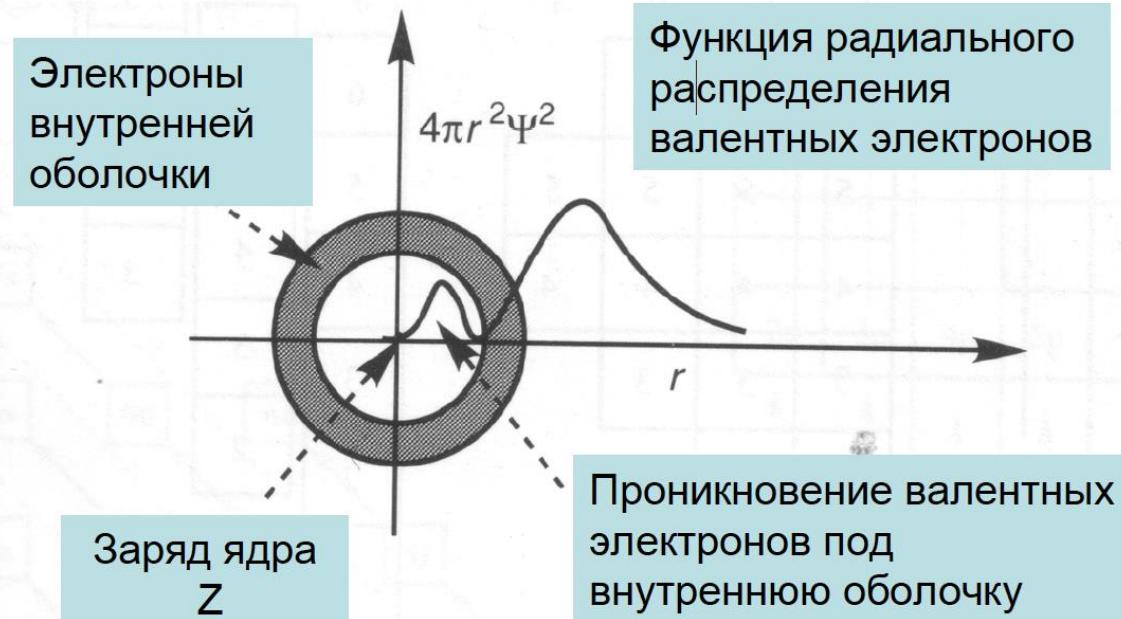
Изменение электронной плотности как функция расстояния

от центра ядра, определяет размер орбитали

$Y(\theta, \varphi)$ – угловая часть волновой функции

Форма и ориентация электронного облака в пространстве,
определяет знак волновой функции





Эффективный заряд ядра. Заряд, действующий на электрон со стороны ядра (степень экранирования), зависит от типа атомной орбитали, что связано с различной проникающей способностью орбиталей.

S	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
$1s$	—	—	0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

$$Z_{\text{эфф}}(ns) > Z_{\text{эфф}}(np) > Z_{\text{эфф}}(nd) > Z_{\text{эфф}}(nf).$$

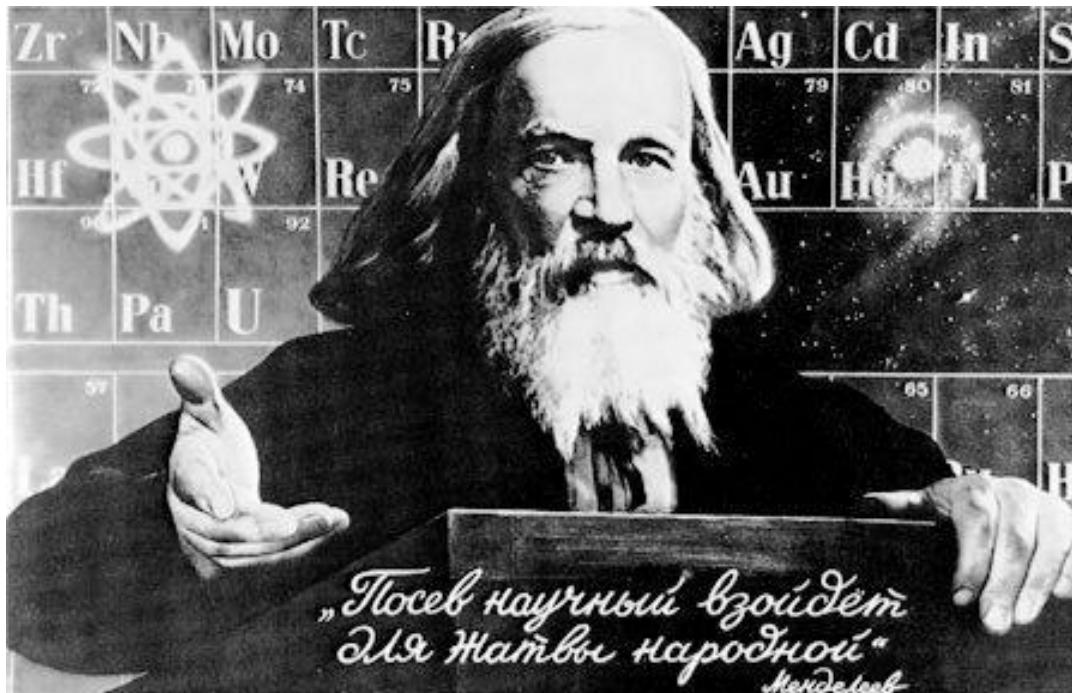
Эффективный заряд связан с истинным зарядом ядра соотношением

$$Z_{\text{эфф}} = Z - S,$$

где S — константа экранирования, зависящая от электронной конфигурации атома и типа орбитали, на которой находится электрон.



Концепция «эффективного заряда ядра» - еще один подход полуэмпирического описания поведения многоэлектронной системы (тяжелых атомов). В химии эта концепция позволяет оценить возможную вовлеченность внешних оболочек атомов в образование химической связи.



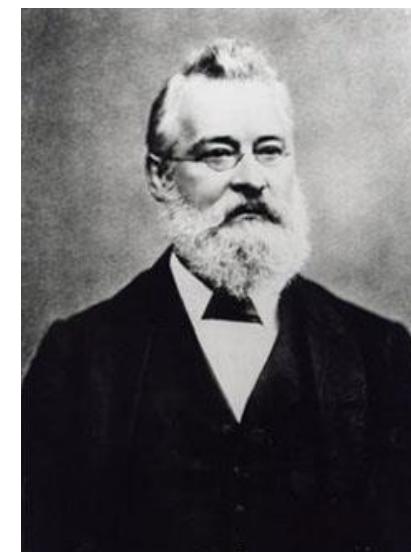
Дмитрий Иванович Менделеев (1834 - 1907)



Лотар Юлиус Мейер



Александр Эмиль Бегуйе де
Шанкуртуа



Джон Александр Рейна
Ньюлендс



Развитие концепции Периодической таблицы элементов Дмитрия Ивановича Менделеева происходило постепенно и закономерно, однако основной (признанный всеми) приоритет Д.И.Менделеева состоит не только в том, что он первым предложил непротиворечивый вариант периодического закона, но и в том, что он придал ему всеобщий характер и показал его прогностические возможности.

**ХРОНОЛОГИЯ ОТКРЫТИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СУЩЕСТВУЮЩИХ НА ЗЕМЛЕ**

Водород	1766	Г. Кавендиш	Цирконий	1789	М. Клапрот
Гелий	1895	В. Рамзай, В. Крукс	Ниобий	1801	Ч. Хэтчет
Литий	1817	И. Арфведсон	Молибден	1778	К. Шееле
Бериллий	1798	Л. Воклен	Рутений	1844	К. К. Клаус
Бор	1808	Ж. Гей-Люссак, Л. Тенар	Родий	1804	В. Волластон
Углерод		Известен с древности	Палладий	1803	В. Волластон
Азот	1772	Д. Резерфорд	Серебро		Известно с древности
Кислород	1774	Д. Пристли, К. Шееле	Кадмий	1817	К. Штромейер
Фтор	1771	К. Шееле	Индий	1863	Ф. Рейх, И. Рихтер
Неон	1898	В. Рамзай, М. Траверс	Олово		Известно с древности
Натрий	1807	Г. Деви	Сурьма		Получена в средние века
Магний	1808	Г. Деви	Теллур	1782	Ф. Мюллер фон Рейхенштейн
Алюминий	1825	Х. Эрстед	Иод	1811	Б. Куртуа
Кремний	1823	И. Берцелиус	Ксенон	1898	В. Рамзай, М. Траверс
Фосфор	1669	Г. Брандт	Цезий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф
Сера		Известна с древности	Барий	1774	К. Шееле, Г. Ган
Хлор	1774	К. Шееле	Лантан	1839	К. Мосандер
Аргон	1894	В. Рамзай, В. Рэлей	Церий	1803	И. Берцелиус, В. Хизингер
Калий	1807	Г. Деви	Празеодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
Кальций	1808	Г. Деви	Неодим	1885	К. Ауэр фон Вельсбах
Скандий	1879	Л. Нильсон	Самарий	1879	П. Лекок де Буабодран
Титан	1795	М. Клапрот	Европий	1901	Э. Демарсе
Ванадий	1830	Н. Сёфстрём	Гадолиний	1886	П. Лекок де Буабодран
Хром	1797	Л. Воклен	Тербий	1843	К. Мосандер
Марганец	1774	К. Шееле, И. Ган	Диспрозий	1886	П. Лекок де Буабодран
Железо		Известно с древности	Гольмий	1879	П. Клеве
Кобальт	1735	Г. Брандт	Эрбий	1843	К. Мосандер
Никель	1751	А. Кронштедт	Тулий	1879	П. Клеве
Медь		Известна с древности	Иттербий	1878	Ш. Мариньяк
Цинк		Получен в средние века	Лютесций	1907	Ж. Урбэн
Галлий	1875	П. Лекок де Буабодран	Гафний	1923	Д. Костер, Д. Хевеши
Германий	1886	К. Винклер	Тантал	1802	А. Экеберг
Мышьяк		Получен в средние века	Вольфрам	1781	К. Шееле
Селен	1817	И. Берцелиус	Рений	1927	И. Ноддак, В. Ноддак
Бром	1826	А. Баяр	Оsmий	1804	С. Теннант
Криптон	1898	В. Рамзай, М. Траверс	Иридий	1804	С. Теннант
Рубидий	1861	Р. Бунзен, Г. Кирхгоф	Платина	1748	А. де Уллоа
Стронций	1790	А. Кроуфорд			
Иттрий	1794	Ю. Гадолин			

Алхимики – 4 «элемента»

XVIII столетие – азот, водород, кислород, хлор, кобальт, платина, никель, марганец, вольфрам, молибден, уран, титан, хром.

Платиноиды...

РЗЭ...

Инертные газы...

Золото		Известно с древности
Ртуть		Известна с древности
Таллий	1861	В. Крукс
Свинец		Известен с древности
Висмут		Получен в средние века
Полоний	1898	П. Кюри, М. Кюри
Радон	1899	Р. Оуэнс, Э. Резерфорд
Франций	1939	М. Перей

Радий	1898	П. Кюри, М. Кюри, Ж. Бемон
Актиний	1899	А. Дебъери
Торий	1828	И. Берцелиус
Проктактиний	1918	О. Ган, А. Мейтнер; Ф. Содди, А. Крэнстон
Уран	1789	М. Клапрот

Систематизация

... не только классификация, но и поиск фундаментального закона!

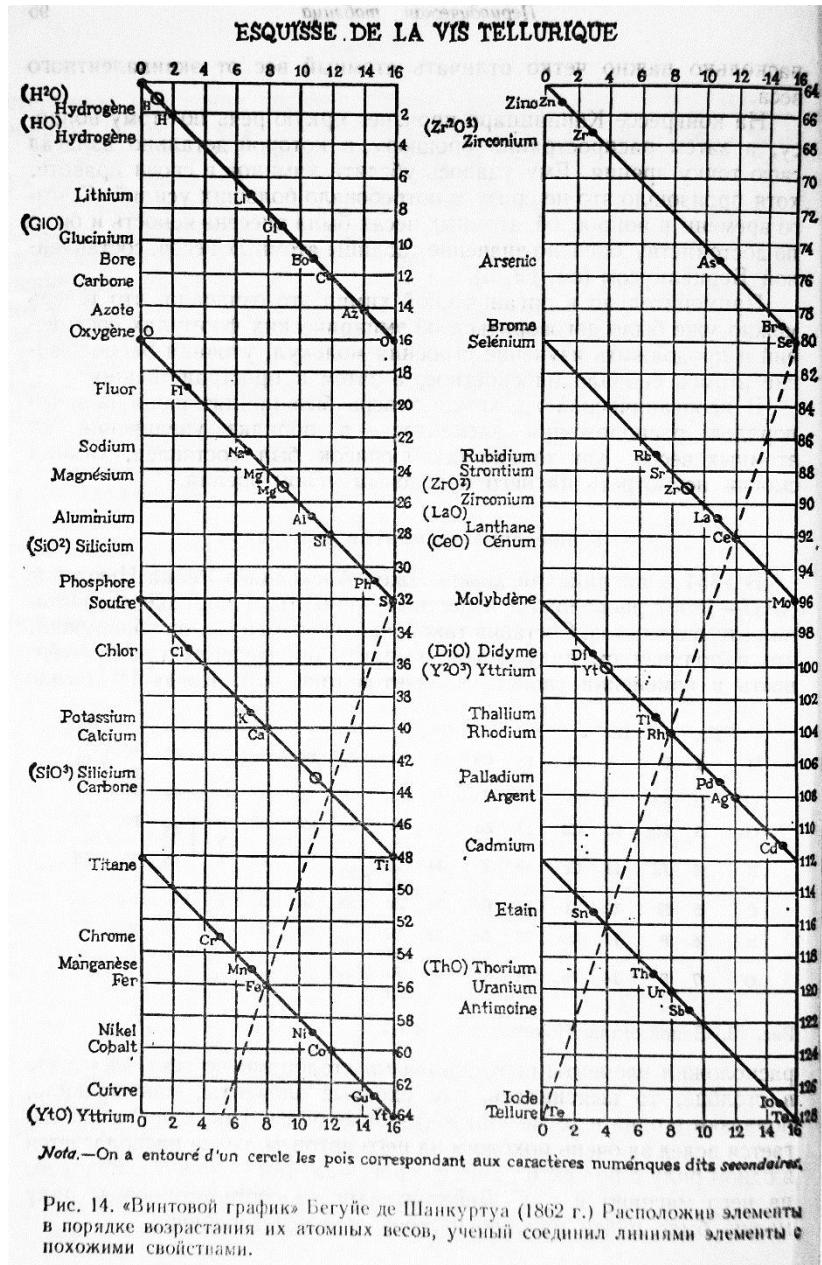
- триады Дёбереинера (1829): Br-Cl / I, Ca-Sr-Ba, S – Se – Te
- Первый химический конгресс (1860 г., Карлсруэ)
- спираль де Шанкуртуа (1862)
- октавы Ньюлендса (1864 - 1865)
- таблица Одлинга и Мейера (1870)
- Таблица Д.И.Менделеева (1869)
- Коротко- и длиннопериодные варианты (всего ~ 700)

IUPAC version (18 «колонок»)

USA: IA – VIIA, IB – VIIIB, VIII – 3 и O

Россия: I – VIII группы

Спираль де Шанкуртуа



Расположение в порядке возрастания атомных весов (масс): похожие элементы попадают в вертикальные столбцы

Рис. 14. «Винтовой график» Бегуйе де Шанкуртуа (1862 г.) Раcположив элементы в порядке возрастания их атомных весов, учений соединил линиями элементы с похожими свойствами.

Закон октав Ньюлендса

№	№	№	№	№	№	№	№	№
H 1	F 8	Cl 15	Co и Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt и Ir 50	
Li 2	Na 9	K 16	Cu 23	Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53	
G 3	Mg 10	Cd 17	Zn 25	Sr 31	Cd 38	Ba и V 45	Pb 54	
Al 4	Al 11	Cr 19	Y 24	Ce и La 33	U 40	Ta 46	Th 56	
C 5	Si 12	Ti 18	In 26	Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52	
N 6	P 13	Mn 20	As 27	Di* и Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55	
O 7	S 14	Fe 21	Sc 28	Ro* и Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51	

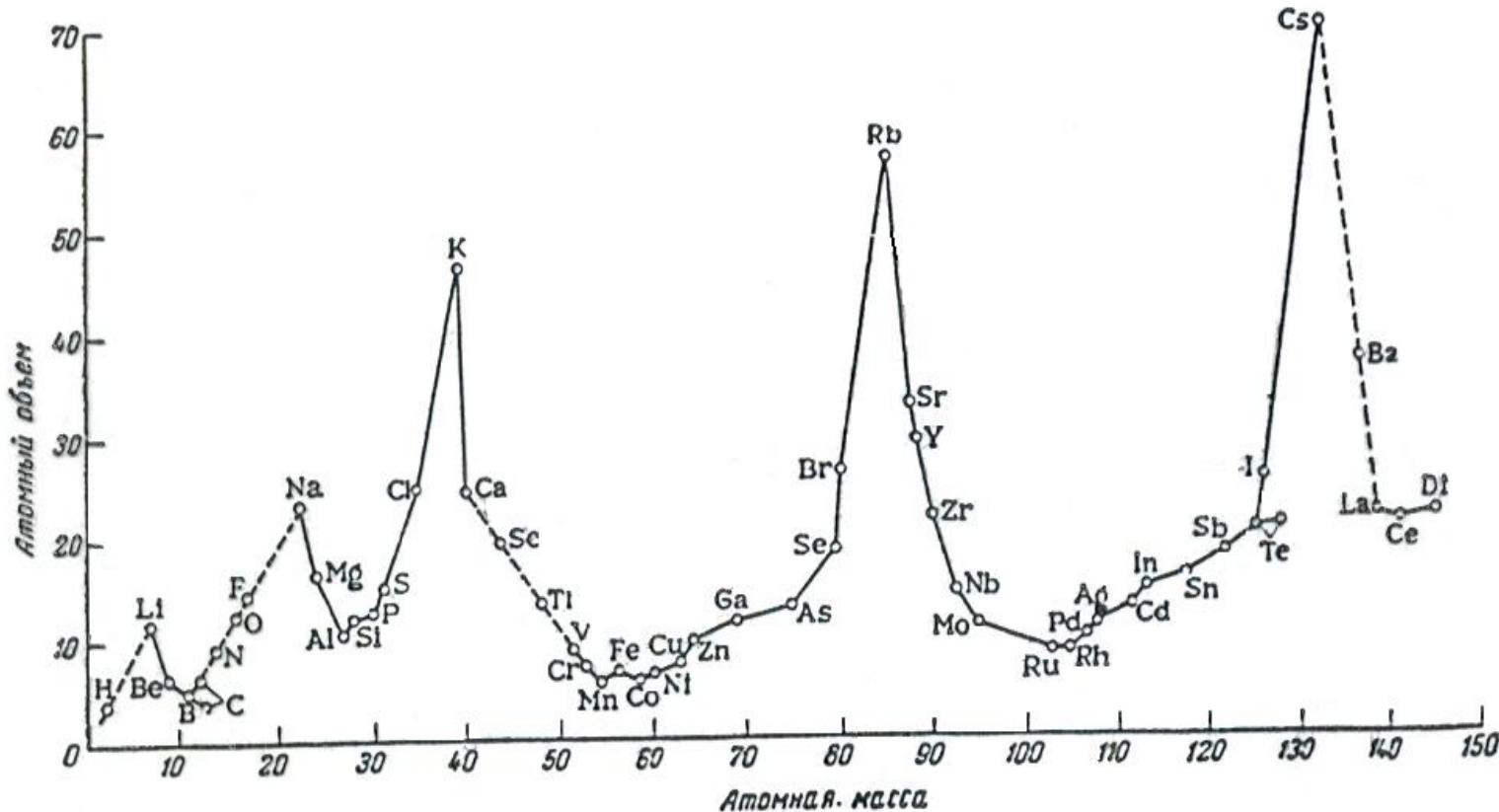
Расположение в порядке возрастания атомных весов (масс): каждый восьмой элемент обладает похожими свойствами (настаивал на том, что длиннее «период» не должен быть)

Классификация элементов по Одлингу

			Mo 96 — Pd 106,5	W 184 Au 196,5 Pt 197
Li 7	Na 23	—	Ag 108	—
Mg 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
Al 11	Al 27,5	—	—	Tl 203
Si 12	Si 28	—	Sn 118	Pb 207
P 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
S 16	S 32	Se 79,5	Te 129	—
Cl 19	Cl 35,5	Br 80	I 127	—
K 39	Rb 85	Cs 133		
Ca 40	Sr 87,5	Ba 137		
Tl 48	Zr 89,5	—		Th 231
Cr 52,5	—	V 138		
Mn 55	—	—		

Расположение в порядке возрастания атомных весов (масс) +
валентность (1864 г.)

Периодическая таблица по Лотару Мейеру



Расположение в порядке возрастания атомных **ОБЪЕМОВ** (удельное физическое свойство!): период МОЖЕТ изменяться («триады») Дёберейнера и «октавы» Ньюлендса присутствуют)

Периодическая таблица элементов Д. И. Менделеева

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

основанной на ихъ атомномъ вѣсѣ и химическомъ сходствѣ.

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4.
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
H=1	Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199.
	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2
	B = 11	Al = 27,4	? = 68
	C = 12	Si = 28	? = 70
	N = 14	P = 31	As = 75
	O = 16	S = 32	Se = 79,4
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4
		Ca = 40	Sr = 87,6
		? = 45	Ce = 92
		?Er = 56	La = 94
		?Yt = 60	Di = 95
		?In = 75,6	Th = 118?
		Tl = 204.	
		Ba = 137	Pb = 207.

Расположение в порядке возрастания атомных весов (масс), но:

- изменил атомные веса ряда элементов (U – 240, «последний» элемент)
- сформулировал понятия о группах, малых и больших периодах (оценил их «емкость»),
- назвал систему «естественной»,
- предсказал существование новых элементов (экабор – Sc, экаалюминий – Ga, экасилиций - Ge)

1 марта 1869 г.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПРЕДСКАЗАННЫХ СВОЙСТВ ЭКАКРЕМНИЯ
СО СВОЙСТВАМИ ГЕРМАНИЯ

Свойства экакремния ES, предсказанные
Менделеевым (1870 г.)

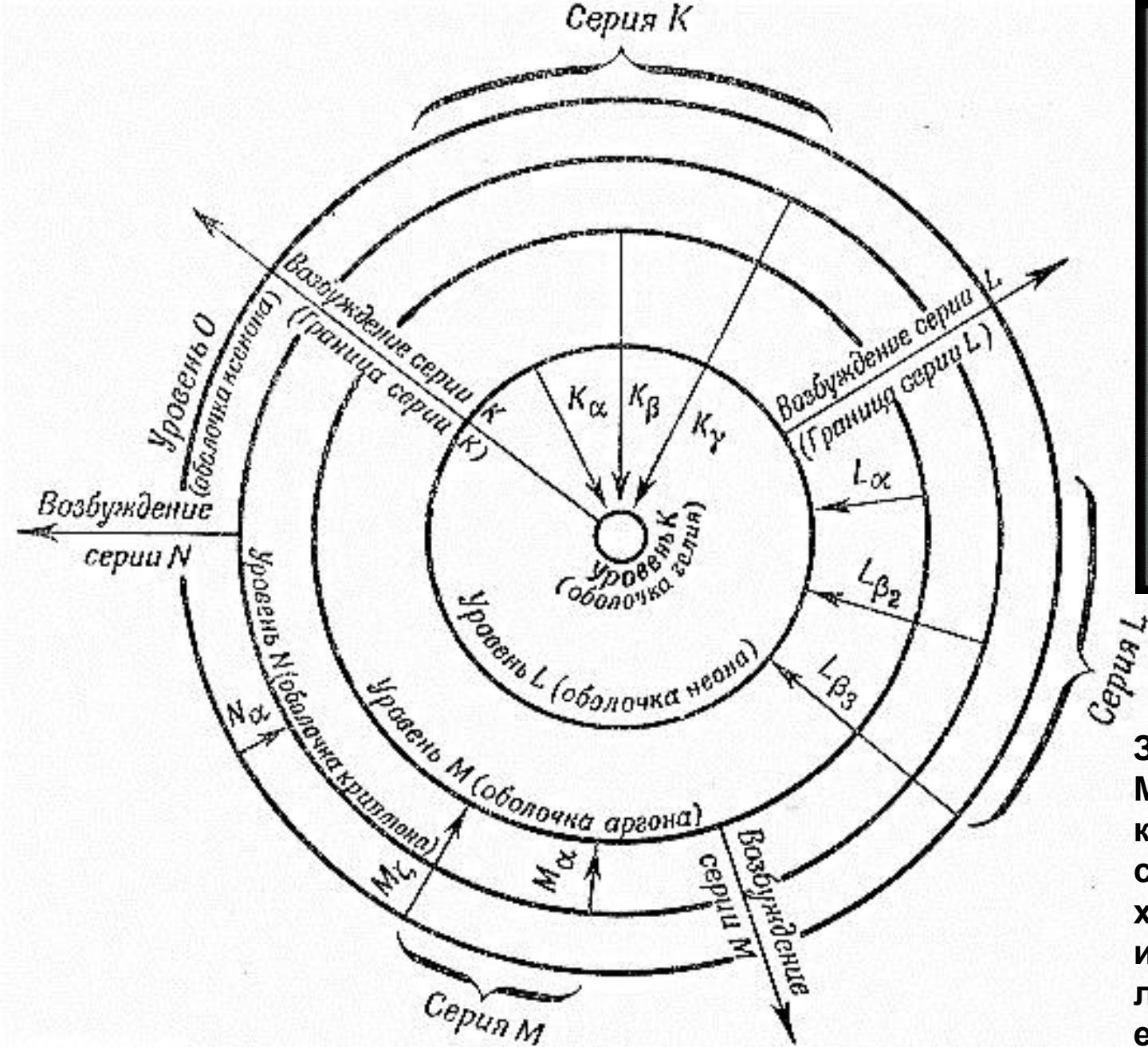
1. Атомный вес равен среднему арифметическому атомных весов четырех соседних элементов^a периодической системы—Si, Sn, Zn, Se
$$1/4(28,1+118,7+65,38+79,0)=72,8$$
2. Плотность, определенная таким же образом, равна 5,5
3. По атомному объему элемент должен располагаться между кремнием (13) и оловом (16), но ближе к кремнию
4. Элемент образует окись ESO_2 с более слабыми основными свойствами, чем у SnO_2
5. Плотность окиси ESO_2 равна 4,7
6. ESO_2 , так же как и окиси олова и цинка, легко восстанавливается
7. Элемент образует жидкий хлорид EsCl_4 , кипящий ниже 100° , с плотностью 1,9
8. Соединение с водородом ESH_4 —газообразное и более устойчивое, чем SnH_4 ^b

Свойства германия, найденные Винклером
(1886 г.)

1. Атомный вес = 72,60
2. Плотность при 20° = 5,469
3. Атомный объем = 13,4
4. GeO_2 обладает не основными свойствами, а слабокислыми
5. GeO_2 имеет $d^{18} = 4,703$
6. GeO_2 легко восстанавливается углеродом или водородом до металлического германия
7. GeCl_4 —жидкость, кипящая при 86° , с плотностью 1,879
8. GeH_4 кипит при -90°

^a Менделеев взял для расчета цинк, поскольку соседний элемент с меньшим атомным весом (галлий) в это время еще не был известен, и селен — элемент с большим атомным весом, также соседний с экакремнием

^b Это очень неустойчивое соединение получил А. Панет только в 1924 г.



Испускание линий различных серий рентгеновских спектров атомов.

Закон Мозли: квадратный корень из частоты спектральной линии характеристического излучения есть линейная функция его порядкового номера

1 H
2 He

3 Li — 11 Na
4 Be — 12 Mg
5 B — 13 Al
6 C — 14 Si
7 N — 15 P
8 O — 16 S
9 F — 17 Cl
10 Ne — 18 A

19 K — 37 Rb
20 Ca — 38 Sr
21 Sc — 39 Y
22 Ti — 40 Zr
23 V — 41 Nb
24 Cr — 42 Mn
25 Mn — 43 —
26 Fe — 44 Ru
27 Co — 45 Rh
28 Ni — 46 Pd
29 Cu — 47 Ag
30 Zn — 48 Cd
31 Ga — 49 In
32 Ge — 50 Sn
33 As — 51 Sb
34 Se — 52 Te
35 Br — 53 J
36 Kr — 54 X

55 Cs — 87 —
56 Ba — 88 Ra
57 La — 89 Ac
58 Ce — 90 Th
59 Pr — 91 Pa
60 Nd — 92 U
61 —
62 Sm —
63 Eu —
64 Gd —
65 Tb —
66 Ds —
67 Ho —
68 Er —
69 Tm —
70 Yb —
71 Lu —
72 —
73 Ta —
74 W —
75 —
76 Os —
77 Ir —
78 Pt —
79 Au —
80 Hg —
81 Tl —
82 Pb —
83 Bi —
84 Po —
85 —
86 Nt — 118 —

**Н.Бор (1921):
квантовая теория
строения атомов и
схема формирования
их электронных
конфигураций по мере
роста заряда ядра.**



Переход от рассмотрения атомной массы как основного параметра, от которого зависит периодический характер свойств элементов, к параметру заряда ядра является принципиальным, потому что в первом случае периодический закон является эмпирическим наблюдением, носящим всеобщий характер, но только во втором случае становится понятна причина периодического изменения свойств и всеобщности периодического закона: заряд ядра и законы квантовой механики предопределяют особенности заполнения электронных оболочек атомов и изменения их физических и химических характеристик.

Формулировки

«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости *от атомных весов (?) элементов*»

«Свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от **заряда ядра (!) атомов элементов**»

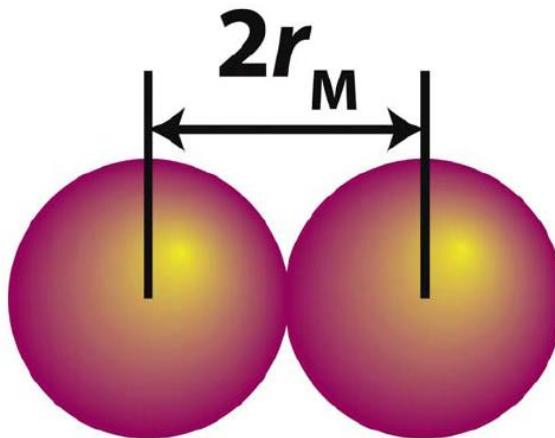
Естественный ряд химических элементов ${}_1\text{H}$, ${}_2\text{He}$, ${}_3\text{Li}.....{}_{108}\text{Hs}$, ${}_{109}\text{Mt}$ образует систему с периодическим изменением электронной конфигурации и свойств химических элементов, а также образуемых ими простых и сложных веществ.

IUPAC рекомендует использовать длиннопериодный вариант Периодической таблицы химических элементов Д.И.Менделеева.

Характеристические свойства атомов

1. Орбитальный радиус атома r_a

Размер электронного облака атома с учетом взаимодействий электронов между собой и с ядром



2. Потенциал ионизации I_i

$$A_{\text{газ}} = A^+_{\text{газ}} + e^-$$

$$I_1$$

$$A^+_{\text{газ}} = A^{2+}_{\text{газ}} + e^-$$

$$I_2$$

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$$

3. Сродство к электрону A_e

$$A_{\text{газ}} + e^- = A^-_{\text{газ}}$$

$$A_e$$

4. Магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$

5. Электроотрицательность χ

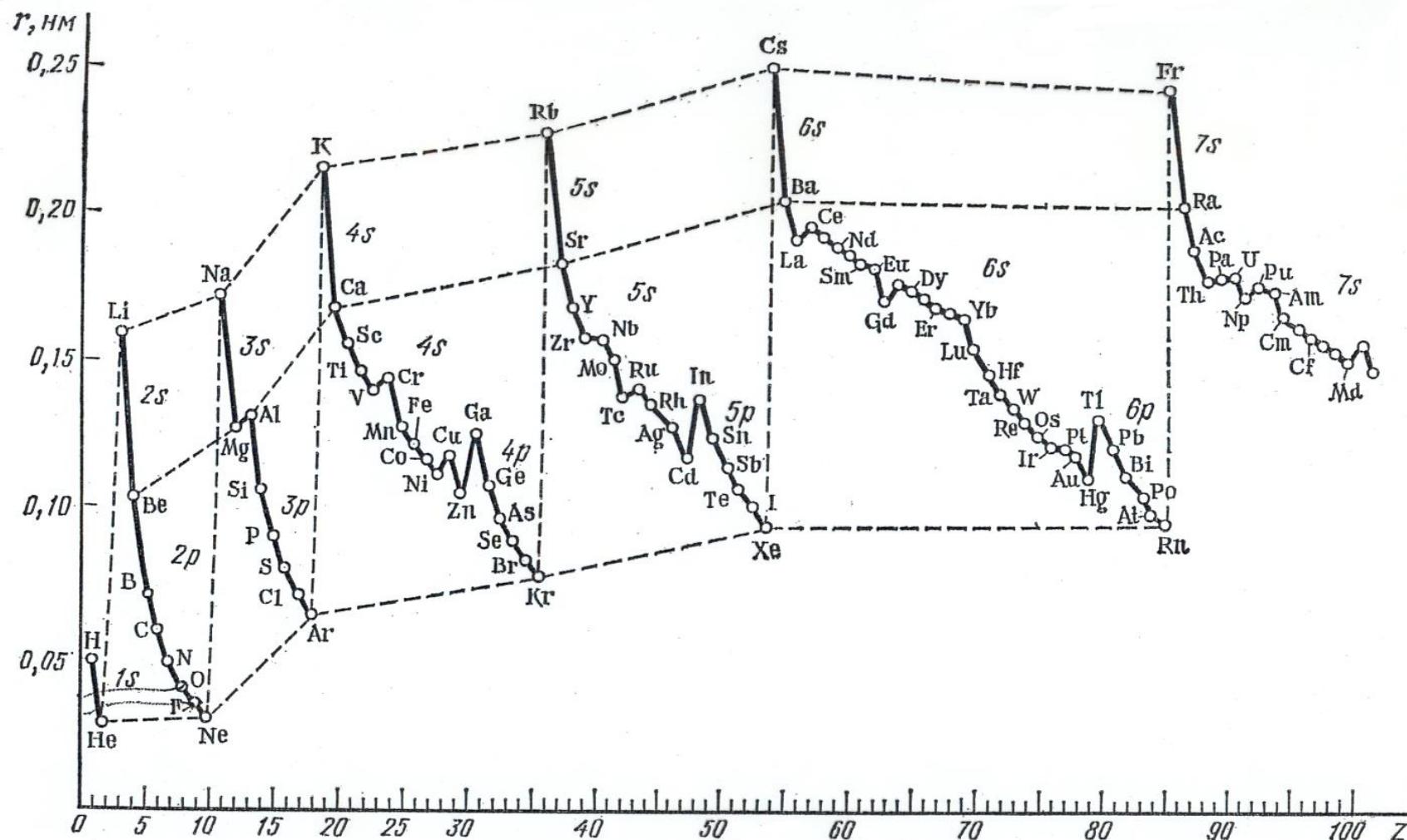
$$\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

Мера смещения электронной плотности при взаимодействии с другим атомом.

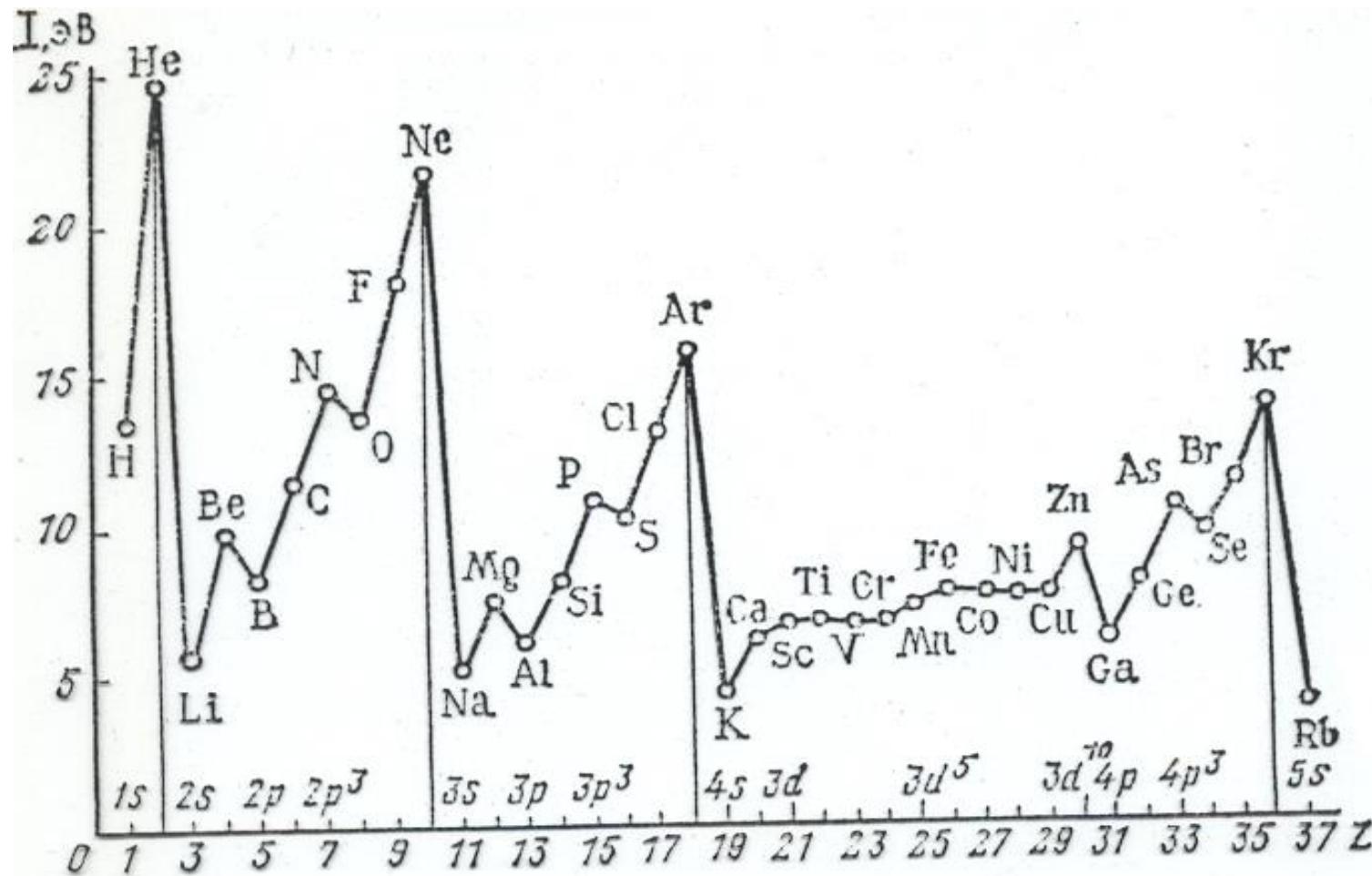
Шкалы: Полинга χ_P , Опреда-Рохова χ_{AR} , Малликена χ_M

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I_1 + A_e)$$

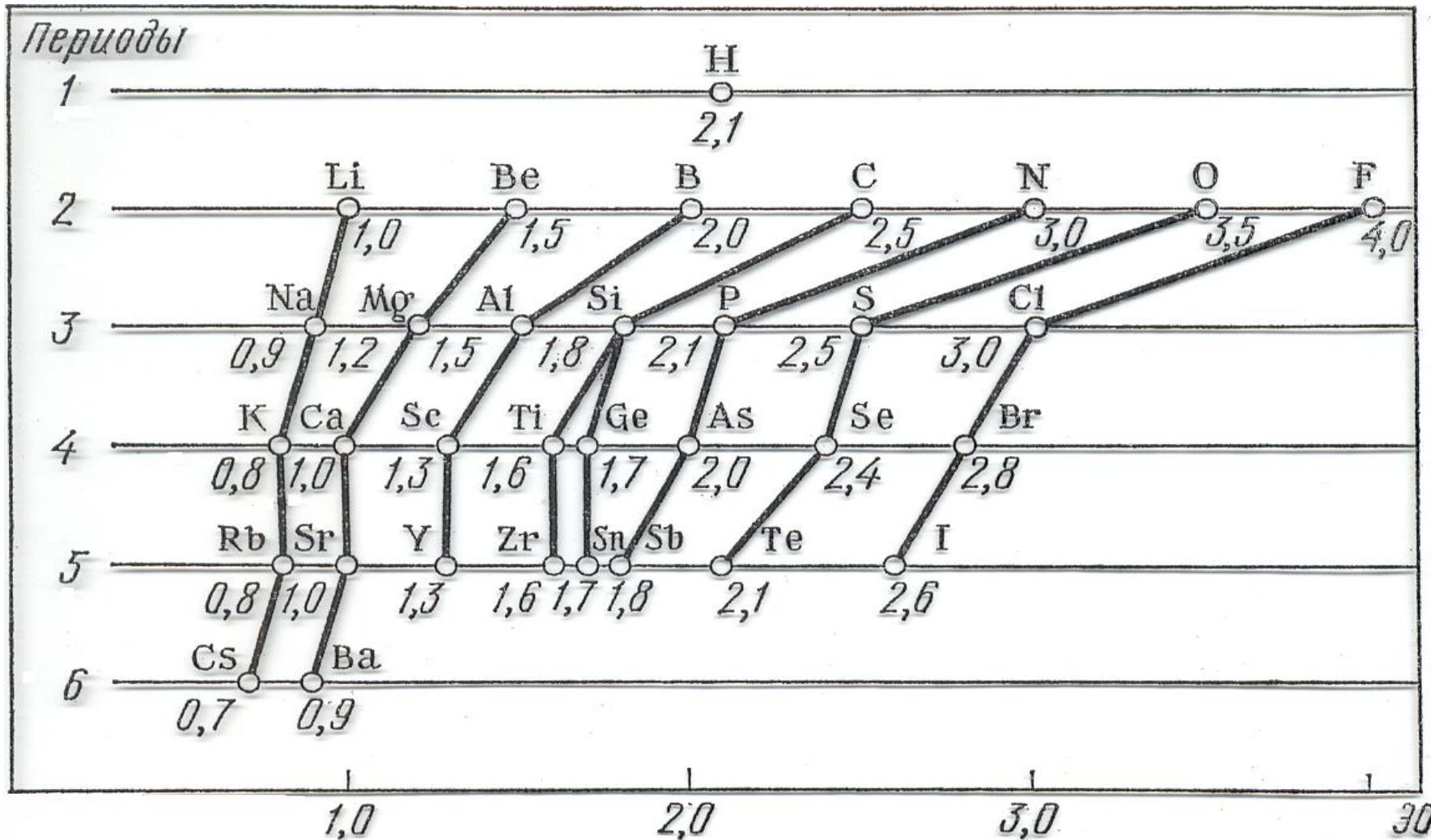
Зависимость орбитальных радиусов атомов от атомного номера элемента



Потенциалы ионизации



Электроотрицательность по Полингу



Классификация элементов по химическому состоянию в природе

Класс	Химическая форма	Основные элементы	Основные места локализации элементов
Атмофильные	Газы	Благородные газы, частично O, N, H	Воздух
Сидерофильные	Простые вещества — металлы	Fe, Co, Ni, Au, платиновые металлы, частично Mn, Re	Земное ядро, на поверхности в виде самородков
Халькофильные	Сульфиды	Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, In, Tl	Сульфидные минералы
Литофильные	Силикаты и гидратированные ионы	Элементы групп 1, 2, 3, 4, 5, 6 таблицы Менделеева, O, C, Si, P, галогены	Оксиды, силикаты, солеобразные минералы, морские отложения, морская вода, соленые воды

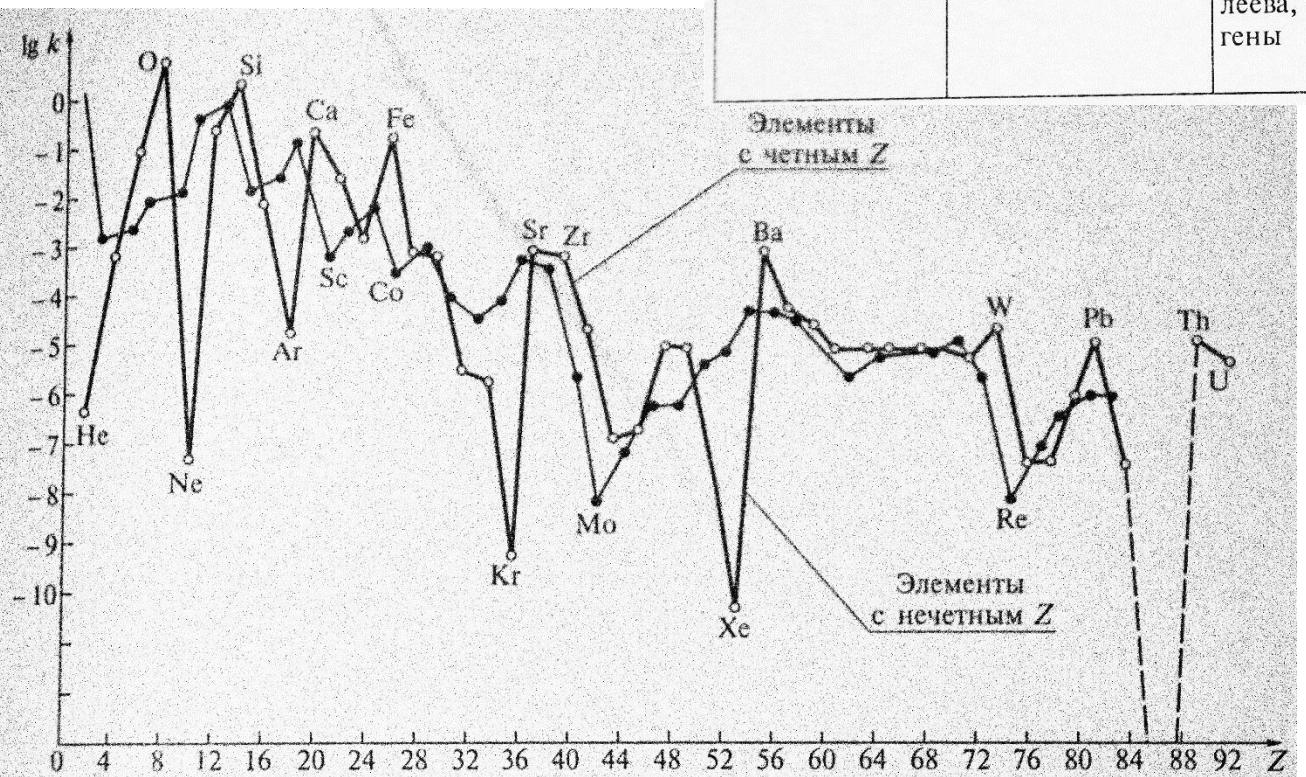


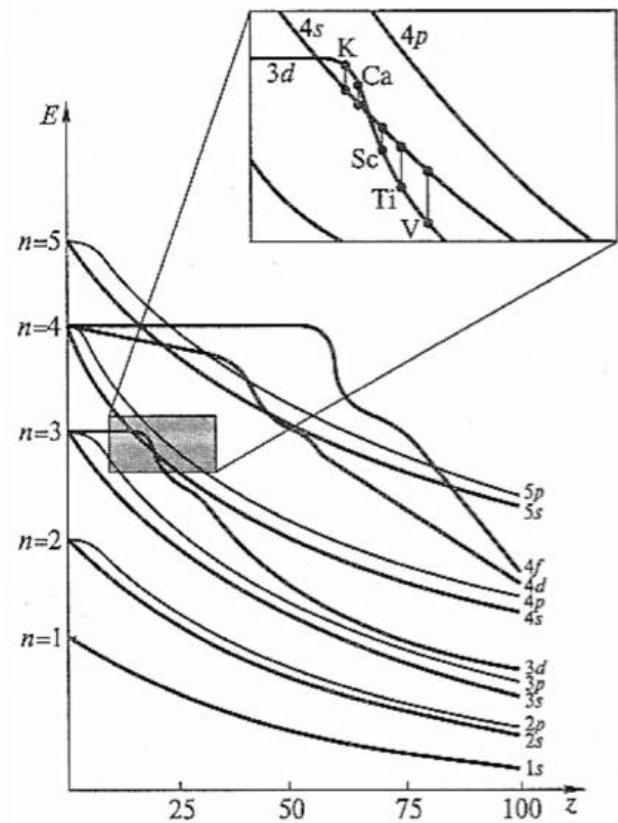
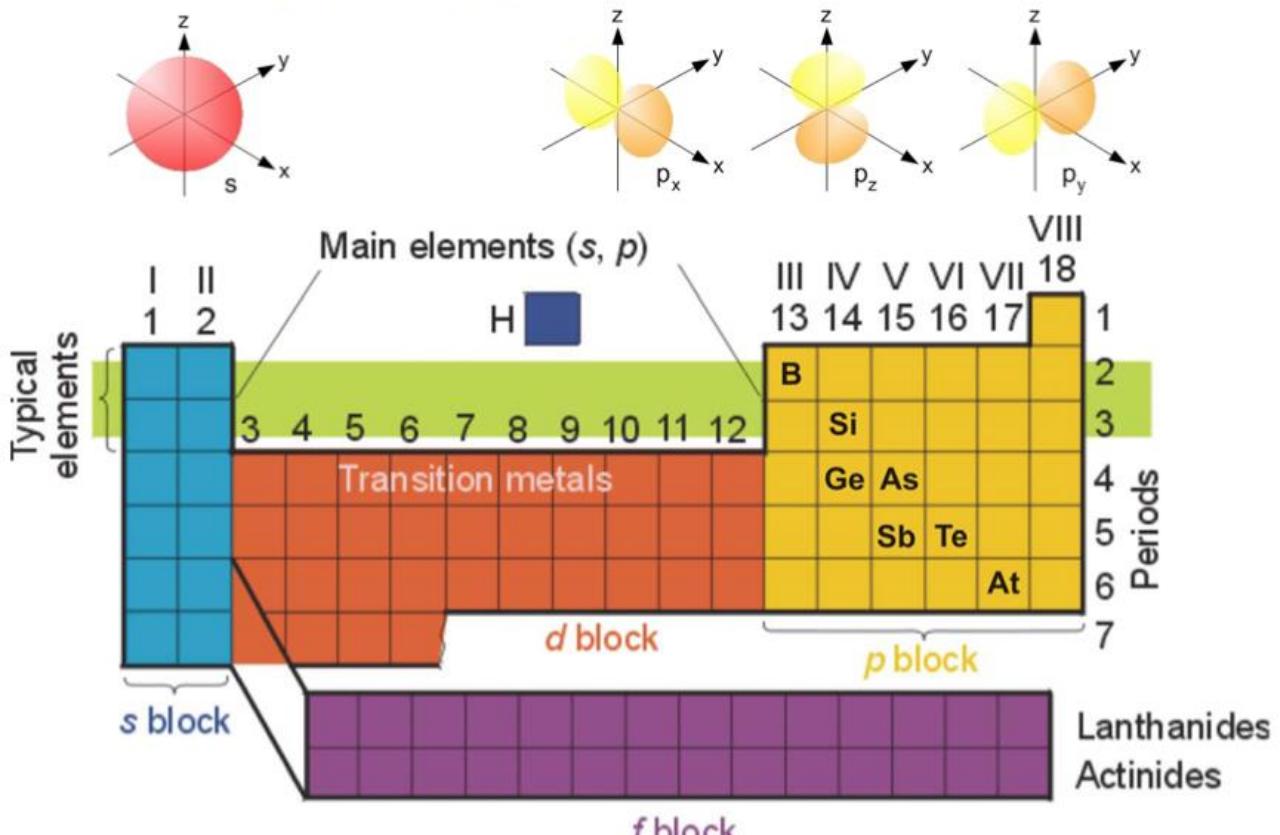
Рис. 3.24. Распространенность элементов в земной коре ($\lg k$ — логарифм атомных кларков по Ферсману)

Простые вещества, как они есть

The Elements

The image shows a comprehensive periodic table of elements. Each element is represented by a photograph of its sample, its symbol, its atomic number, and its name. Some elements also feature a small portrait of a historical figure associated with them. The table includes all 118 elements, from Hydrogen to Ununoctium. A note at the bottom left credits the Royal Society of Chemistry.

Структура ПСЭ (IUPAC)



Зависимость энергии орбиталей от заряда ядра (n — главное квантовое число)

Квантовые числа
 (главное, орбитальное, магнитное, спиновое)
 определяют энергию,
 форму и
 пространственное
 расположение
 орбиталей

Водород – особый элемент

1 2 13 14 15 16 17 18

Простейшее
электронное
строение: $1s^1$



Особое
положение
водорода в ПС

H					(H)	He
Li	Be		B	C	N	O
Na	Mg		Al	Si	P	S
K	Ca		Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	d-block	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po
Fr	Ra				At	Rn



1 группа: ион H^+ аналогичен
катионам щелочных металлов – нет
электронов на валентном уровне



17 группа: ион H^- аналогичен
анионам галогенов – оболочка
инертного газа

Элементы-неметаллы

1 2 13 14 15 16 17 18

H				(H)	He			
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	d-block	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

- Число валентных e^- :
 $n=N-10$
- Электроотрицательность увеличивается слева направо и снизу вверх
- Основные положительные степени окисления $n, n-2$
- Основная отрицательная степень окисления $-(8-n)$

Всего **25** элементов-неметаллов, из них **3** радиоактивны

- Молекулярные, слоистые или цепочечные структуры с малыми к.ч.
- Плохо проводят электрический ток
- Обладают малой эластичностью и большой хрупкостью
- Имеют высокие значения электроотрицательности, больше потенциалы ионизации
- Легко образуют анионы, реагируя с металлами
- Не выделяют водород из кислот
- Образуют ковалентные оксиды, обычно с кислотными свойствами
- Образуют молекулярные фториды
- Образуют молекулярные гидриды, обладающие восстановительными свойствами

Благородные газы

He гелий (солнечный)

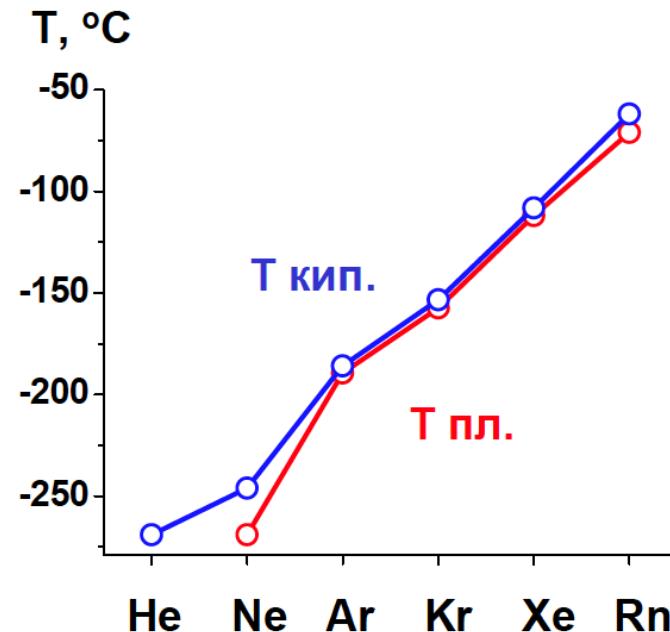
Ne неон (новый)

Ar аргон (недеятельный)

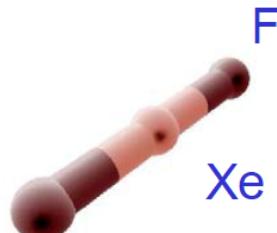
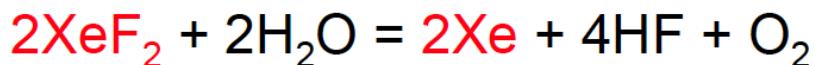
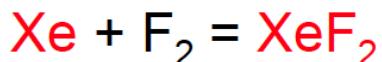
Kr криpton (скрытный)

Xe ксенон (чужой)

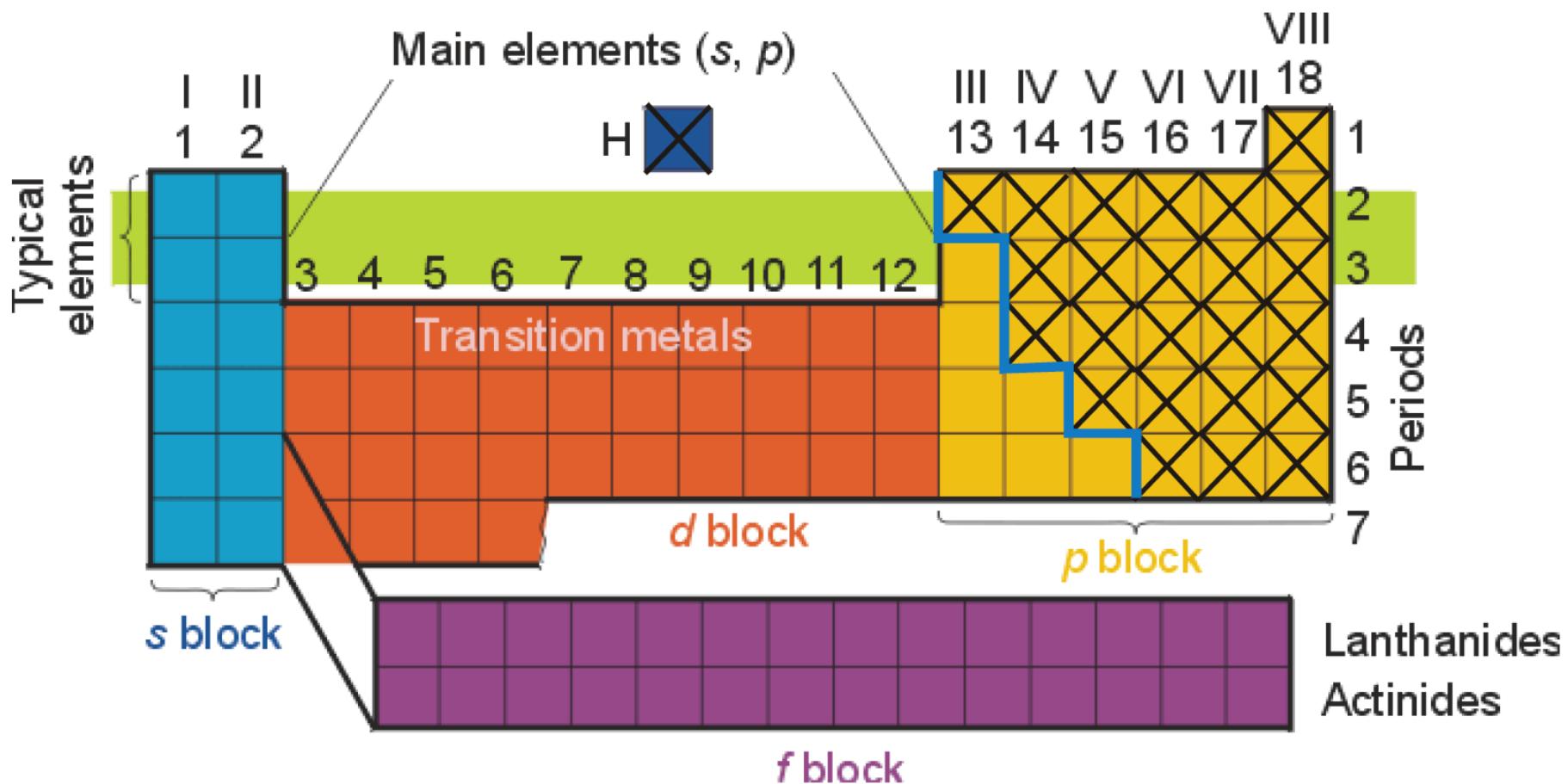
Rn радион (радиоактивный)



1. Имеют завершенный электронные оболочки
2. Очень нереакционноспособны
3. He, Ne, Ar не образуют химических соединений
4. Известны производные ксенона в с.о. +2, +4, +6, +8



Элементы-металлы в ПС



Щелочные и щелочноземельные металлы

1 2

13 14 15 16 17 18

s-металлы

H				(H)	He
Li	Be				
Na	Mg				
K	Ca				
Rb	Sr				
Cs	Ba				
Fr	Ra				

d-block

Щелочноземельные металлы

Щелочные металлы

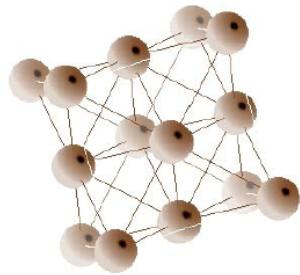
p-Металлы

1 2 13 14 15 16 17 18

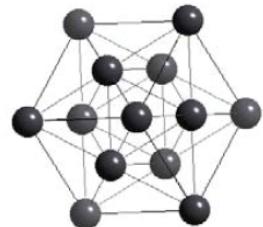
H				(H)	He	
Li	Be		B	C	N	O
Na	Mg		Al	Si	P	S
K	Ca		Ga	Ge	As	Se
Rb	Sr	d-block	In	Sn	Sb	Te
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po
Fr	Ra					At
						Rn

p-металлы

Al



Pb



1. Электронные конфигурации, как у неметаллов – незавершенный *p*-подуровень
2. Легкоплавкие металлы
3. Малые значения I_1
4. Устойчивы положительные степени окисления $+n$ и $+(n - 2)$
5. Вниз по подгруппе увеличивается стабильность с.о. $+(n - 2)$
6. Химическая активность меньше, чем у *s*-металлов

d-Металлы

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

1 ряд	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ряд	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
3 ряд	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg



+ лантаниды



триада железа



платиновые металлы



монетные металлы

Изменение электронной
конфигурации:

от $[Ng]ns^2(n-1)d^1$
до $[Ng]ns^2(n-1)d^{10}$

f-металлы

4*f*-металлы – лантаниды

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf

Chapter 22 Opener

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

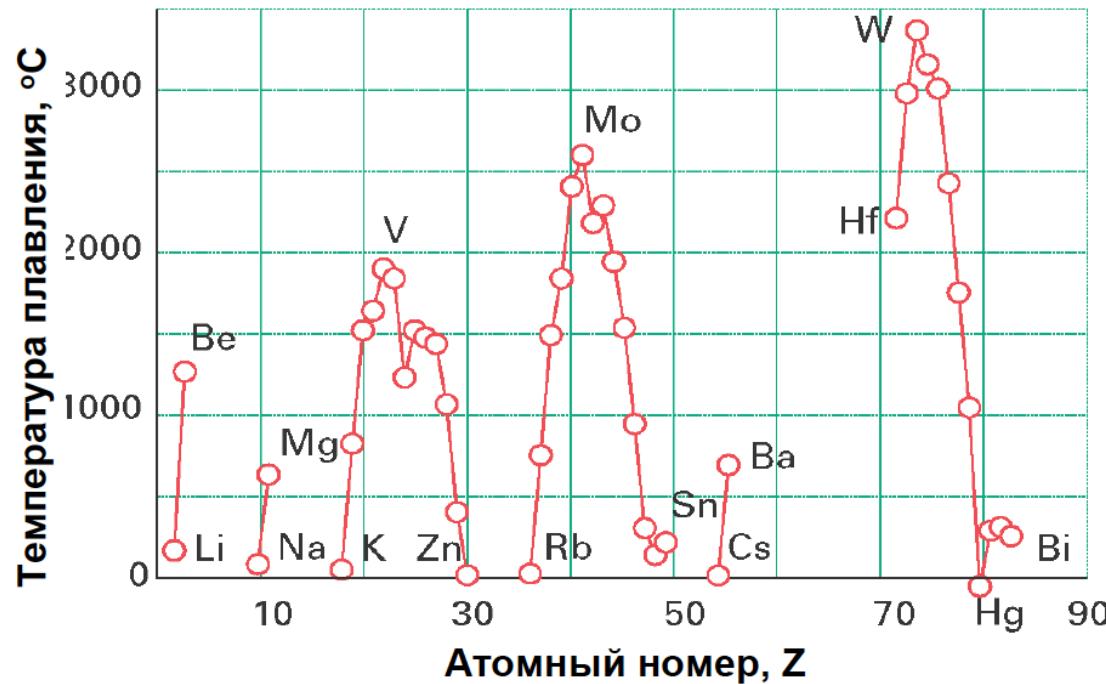
5*f*-металлы – актиниды



1. Заполняется *f*-подуровень $n=2$ периода
2. Лантаниды: степени окисления +3 для всех элементов, а также Ce^{+4} , Eu^{2+}
3. Лантаниды: радиус уменьшается от La до Lu (лантанидное сжатие)
4. Актиниды: химически очень разнообразны, с.о. от +2 до +7
5. Все актиниды, а также Pt радиоактивны
6. Для всех *f*-элементов характерны высокие координационные числа

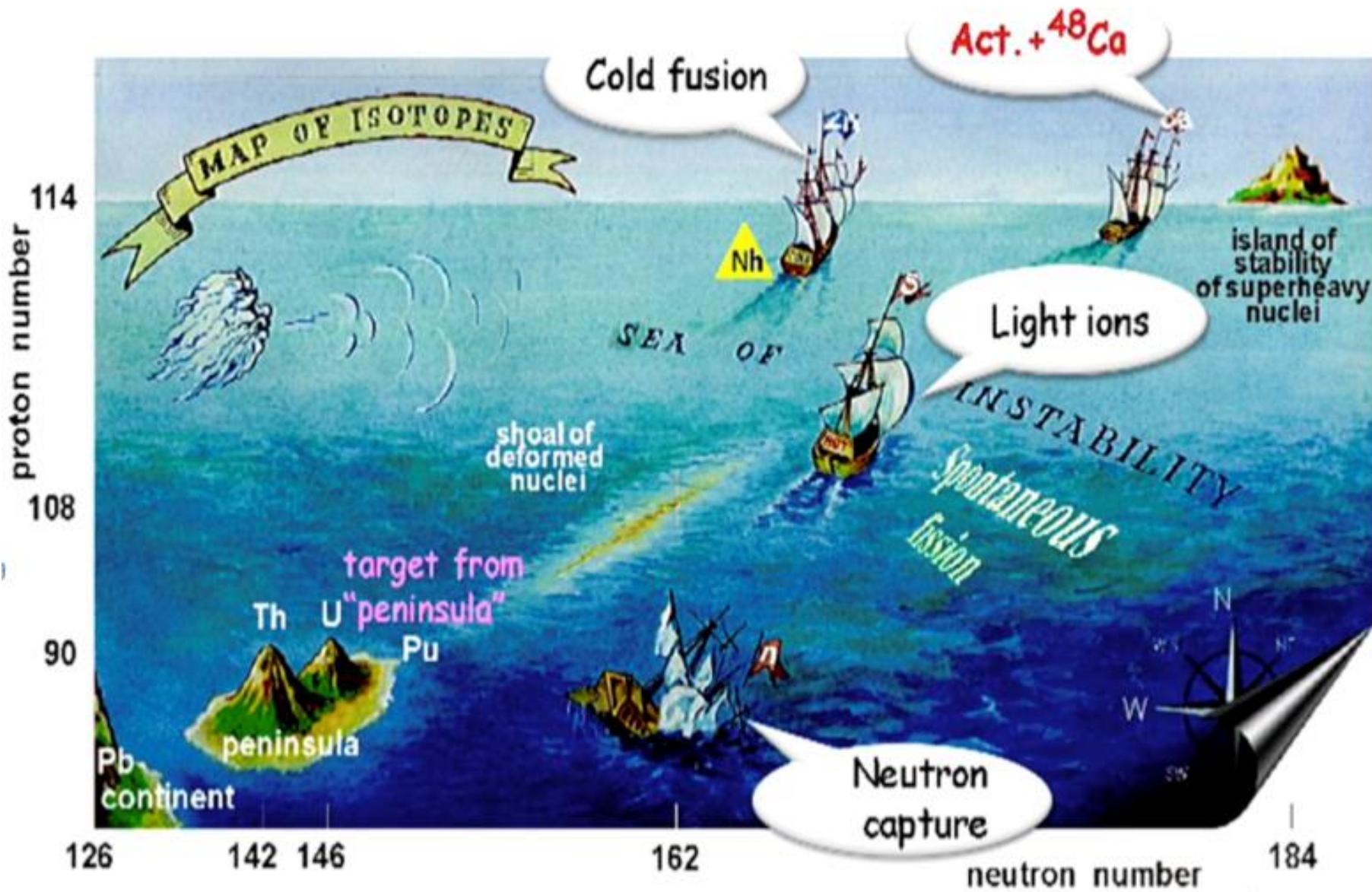
Особенности элементов-металлов

1. Широкий диапазон твердости и пластичности
2. Широкий диапазон температур плавления



3. Различная реакционная способность
4. Различная электроотрицательность, но $\chi \leq 2$.
5. Различная удельная проводимость, но $d\sigma/dT < 0$

Reactions of synthesis



Основное

1. Атом – химически неделимая (нейтральная) частица, из которых построены все известные простые и сложные вещества.
2. Наибольшее влияние на химические свойства элементов оказывает строение электронной оболочки атома.
3. Заряд атома является предопределяющим фактором, обуславливающим строение электронной оболочки.
4. Парадигма объяснения взаимодействия атомов за счет перекрывания орбиталей, отражающих распределение в пространстве электронов, характеризующихся четырьмя квантовыми числами (главным, орбитальным, магнитным, спиновым), является общепринятой в химии.
5. Квантовая теория строения атомов и закономерности формирования их электронных конфигураций по мере роста заряда ядра являются основой существования Периодического закона элементов Д.И.Менделеева.