

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Московский физико-технический институт
(государственный университет)
Заочная физико-техническая школа**

ХИМИЯ

**Основные понятия в химии.
Строение и основные свойства атомов**

Задание №1 для 11-х классов

(2015 – 2016 учебный год)



г. Долгопрудный, 2015

Составитель: Г.М. Болейко, доцент кафедры общей химии МФТИ.

Химия: задание №1 для 11-х классов (2015 – 2016 учебный год), 2015, 32 с.

Внимание! В этом году запускаются пробные факультативные задания по химии для желающих изучать дополнительно этот предмет.

Дата присылки задания №1 – 20 января 2016 г.

Составитель:

Болейко Гелена Михайловна.

Подписано 23.11.15. Формат 60×90 1/16.

Бумага типографская. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 2,00. Уч.-изд. л. 1,77.

Заочная физико-техническая школа
Московского физико-технического института
(государственного университета)
ООО «Печатный салон ШАНС»

Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Москов. обл., 141700.

ЗФТШ, тел./факс (495) 408-5145 – **заочное отделение,**

тел./факс (498) 744-6351 – **очно-заочное отделение,**

тел. (499) 755-5580 – **очное отделение.**

e-mail: zftsh@mail.mipt.ru

Наш сайт: www.school.mipt.ru

© МФТИ, ЗФТШ, 2015

Все права защищены. Воспроизведение учебно-методических материалов и материалов сайта ЗФТШ в любом виде, полностью или частично, допускается только с письменного разрешения правообладателей.

Дорогие ребята!

Данный курс призван помочь вам систематизировать уже имеющиеся знания по химии и подготовиться к достойной сдаче единого государственного экзамена, а быть может, и к участию в олимпиадах.

К сожалению, в рамках настоящих методических указаний невозможно будет дать весь тот теоретический материал, который требуется для подготовки к поступлению в вуз. Поэтому для теоретической подготовки я советую использовать любое пособие с грифом «Рекомендовано Министерством образования и науки Российской Федерации в качестве учебного пособия для поступающих в вузы». Одним из лучших таких пособий традиционно являются «Начала химии» авторов Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремина, В.А. Попкова.

Я, в свою очередь, в теоретической части методических указаний постараюсь акцентировать ваше внимание в местах, вызывающих наибольшие затруднения у абитуриентов. Мы рассмотрим много количественных и качественных задач, цепочек превращений. В первых двух контрольных работах будет большое количество теоретических вопросов, так как темы «Строение атома» и «Химическая связь» не предполагают решения расчетных задач. Однако для практического противовеса теории я дополнила эти темы расчетными задачами с использованием основных понятий и законов химии. Следующие две работы будут также включать в себя задания из двух разных тем каждая. Сделано это по причине того, что количество высылаемых методических указаний ограничено, поэтому приходится каждое издание наполнять максимально.

Подготовка к поступлению в вуз по химии, как и по любому другому предмету, должна иметь систематический характер. Необходимо как можно больше читать химической литературы и решать задачи и цепочки не только для того, чтобы сдать контрольную работу в ЗФТШ МФТИ, но и для совершенствования навыков решения, и для запоминания свойств веществ. В конце каждой контрольной работы я буду давать одну-две задачи повышенной сложности.

Я желаю вам удачи и в качестве напутствия хочу сказать, что удача всегда улыбается трудолюбивым!

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ В ХИМИИ

Атомно-молекулярное учение

В 1860 году на Международном съезде естествоиспытателей в немецком городе Карлсруэ были приняты определения атома и молекулы. Учения о строения веществ тогда еще не было, поэтому было принято положение о том, что все вещества состоят из молекул. Впоследствии такое сплошное распространение принципа молекулярного строения на все вещества оказалось ошибочным.

Итак, согласно *атомно-молекулярному учению*, все вещества состоят из молекул, а молекулы — из атомов. Таким образом, мельчайшей частицей всех реально существующих веществ, является *атом*.

Наименьшей же частицей вещества, *сохраняющей его химических свойства*, является *молекула*. В физических процессах молекулы сохраняются, в химических — разрушаются. Атомы же остаются неизменными и в физических, и в химических процессах, и могут быть разрушены только в ядерных реакциях.

Масса атома. Атомная единица массы.

Относительные атомная и молекулярная массы

Массы атомов чрезвычайно малы. Например, масса атома водорода составляет примерно $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, углерода — $1,99 \cdot 10^{-26}$ кг, кислорода — $2,66 \cdot 10^{-26}$ кг. Оперировать такими числами неудобно. Поэтому в химии пользуются не абсолютными значениями массы, а относительными, а в качестве эталона используют *1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C* .

У студентов и учащихся часто возникает вопрос, почему именно это значение было выбрано в качестве эталона. Понятие атомной массы ввёл Дж. Дальтон в 1803 году, единицей измерения атомной массы (*атомной единицей массы — а. е. м.*) сначала служила масса атома водорода, как самого легкого элемента (так называемая «водородная единица»). Однако, при использовании такой шкалы возникали расчетные трудности. В результате в начале XX века за *а. е. м.* была принята *1/16 часть массы атома изотопа кислорода ^{16}O* (так называемая «кислородная единица»). Но в состав кислорода входят изотопы ^{17}O и ^{18}O , что не позволяет выделить чистый образец изотопа ^{16}O . В связи с этим кислород не может являться эталоном для определения *а. е. м.* По международному соглашению с 1961 г. в качестве атомной единицы массы (*1 а. е. м.*) принята *1/12 часть массы изотопа углерода ^{12}C* (этот

изотоп в природной смеси преобладает – его 98,9%; остальные 1,1% приходится на изотоп ^{13}C).

Итак, *атомная единица массы* (1 а. е. м.) — 1/12 часть массы атома изотопа углерода ^{12}C — равна:

$$m_{\text{a}}(\text{C}):12 = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ кг} : 12 = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}.$$

Относительная атомная масса показывает, во сколько раз масса атома какого-либо химического элемента больше а.е.м., поэтому данная величина не имеет размерности.

Относительная атомная масса элемента (A_r) — это отношение абсолютной массы атома химического элемента к а.е.м.

Значения относительных масс элементов приведены в периодической таблице Д.И. Менделеева.

Относительная молекулярная масса (M_r) — это сумма относительных атомных масс всех атомов, входящих в её состав.

Например, $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 98$.

Концепция моля

До сих пор мы говорили об индивидуальных атомах и молекулах, а также об их массах, измеряемых в а.е.м., то есть относительных массах. Однако на практике нужное вещество взвешивается в граммах (или других единицах массы — кг, т), а не в а.е.м. Для того, чтобы перейти от молекулярной шкалы измерения масс к обычной, ввели единицу измерения количества вещества — *моль*.

Моль — это порция вещества (количество вещества ν), в которой содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц вещества (молекул, атомов, ионов или др., в зависимости от того, чья порция берется).

Число $6,02 \cdot 10^{23}$ называется *постоянной Авогадро*. Названа она в честь итальянского химика Амадео Авогадро. Она обозначается N_A и выражает отношение единиц, используемых для измерения масс объектов микро- и макромира. Если A_r любого элемента, выраженную в граммах, разделить на абсолютную массу его атома, также выраженную в граммах, то всегда получится одно и то же число — постоянная Авогадро. Например, произведем расчет этой постоянной на примере атома водорода: $A_r(\text{H}) = 1$, $m(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г (или 1 а.е.м.), тогда

$$N_A = \frac{1\text{г}}{1\text{а.е.м.}} = \frac{1\text{г}}{1,67 \cdot 10^{-24}\text{г}} = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Масса такой порции любого вещества называется *молярной массой* (M) и выражается в г/моль.

Молярная масса (M) численно равна относительной молекулярной массе данного вещества (M_r), выраженной в граммах. Например, $M_r(C) = 12$, следовательно масса одного моль C , то есть $M(C) = 12$ г/моль.

Итак, *один моль любого вещества содержит одно и то же число структурных единиц (атомов, молекул, ионов и пр.).*

В современной литературе принято следующее определение моля:

Моль — это количество вещества (ν), содержащее такое число структурных единиц, сколько их содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Зная количество вещества, можно судить о числе частиц в определенной его порции и брать вещества для реакций в необходимых количествах. Иными словами, определять число атомов и молекул (структурных единиц) можно путем взвешивания порций веществ.

Таким образом, масса вещества, его количество, число структурных единиц (атомов, молекул, ионов и пр.) и число Авогадро связаны между собой соотношением:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A},$$

где m – масса вещества, г; ν – количество вещества, моль; M – молярная масса, г/моль, N – число структурных единиц, N_A = число Авогадро.

Отношение массы данного вида атомов к общей массе молекулы называется **массовой долей** данного элемента в соединении и обозначается ω .

Массовая доля элемента в соединении равна молярной массе элемента, умноженной на его индекс в химической формуле и деленной на молярную массу соединения.

Например, массовая доля элемента А в соединении $A_xB_yC_z$ равна:

$$\omega(A) = \frac{xM(A)}{M(A_xB_yC_z)}.$$

Отношение количества вещества данного элемента в соединении к сумме количеств веществ всех элементов называется **мольной долей** данного элемента в соединении и обозначается X .

Мольная доля элемента в соединении равна отношению его индекса в химической формуле к сумме индексов всех элементов в соединении.

Например, мольная доля элемента А в соединении $A_xB_yC_z$ равна:

$$X(A) = \frac{x}{x + y + z}.$$

Эти соотношения используются для различных расчётов.

По массовым долям элементов в соединении можно определить только их молярное соотношение между собой, т. е. *простейшую формулу* вещества; для определения *истинной формулы* необходимо дополнительно знать молярную массу вещества.

Пример 1. *Определить количество вещества оксида алюминия и количество вещества атомного кислорода в оксиде алюминия массой 71,4 г.*

Формула оксида алюминия Al_2O_3 , молярная масса этого вещества составляет:

$$M(Al_2O_3) = 102 \text{ г/моль}.$$

Используя вышеуказанное соотношение, находим количество вещества Al_2O_3 , которое содержится в 71,4 г этого вещества:

$$v(Al_2O_3) = m(Al_2O_3) / M(Al_2O_3) = 71,4 \text{ г} : 102 \text{ г/моль} = 0,7 \text{ моль}.$$

Поскольку 1 молекула Al_2O_3 содержит 3 атома кислорода, в 1 моль оксида алюминия содержится 3 моль атомного кислорода.

$$v(O) = 3v(Al_2O_3) = 3 \cdot 0,7 \text{ моль} = 2,1 \text{ моль}.$$

Пример 2. *Массовая доля серы в оксиде 40%. Определить простейшую формулу оксида.*

1 способ: Рассмотрим 1 моль вещества S_xO_y . Массы отдельных компонентов можно выразить через молярную массу этого вещества M :

$$m(S) = m(S_xO_y) \cdot \omega(S) / 100\% = 0,4M$$

$$m(O) = m(S_xO_y) - m(S) = M - 0,4M = 0,6M$$

Перейдём к количествам веществ атомных S и O:

$$v(S) = m(S) / M(S) = 0,4M : 32 = 0,0125M$$

$$v(O) = m(O) / M(O) = 0,6M : 16 = 0,0375M$$

Отношение количеств веществ атомных S и O даёт нам *простейшую формулу* оксида серы:

$$x : y = v(S) : v(O) = 0,0125 : 0,0375 = 1 : 3, \text{ т. е. } SO_3.$$

2 способ: запишем формулу оксида серы в виде S_xO_y .

Выразим x и y через относительные атомные массы элементов и молекулярную массу соединения:

$$x = \frac{Mr(S_xO_y) \omega(S)}{Ar(S)}, \quad y = \frac{Mr(S_xO_y) \omega(O)}{Ar(O)}.$$

Находим соотношение $x : y$ и сокращаем относительную молекулярную массу: $x : y = \frac{Mr(S_xO_y)\omega(S)}{Ar(S)} : \frac{Mr(S_xO_y)\omega(O)}{Ar(O)}$.

$$x : y = \frac{\omega(S)}{Ar(S)} : \frac{\omega(O)}{Ar(O)}$$

Подставляя данные, получаем соотношение:

$$x : y = \frac{0,4}{32} : \frac{0,6}{16} = 0,0125 : 0,0375 = 1 : 3$$

Ответ. Формула оксида серы SO_3 .

Пример 3. *Вещество содержит 14,29 % масс. Водорода и 85,71% масс углерода. Определить формулу этого вещества, если его молярная масса 28 г/моль.*

При расчетах массовой доли удобнее всего рассматривать 100 г вещества или массу 1 моль вещества. Рассмотрим оба варианта.

1 способ. Возьмем 100 г вещества C_xH_y .

Учитывая массовые доли элементов в этом соединении, находим массы углерода и водорода во взятой пробе этого вещества.

$$m(C) = m(C_xH_y) \cdot \omega(C) / 100\% = 100 \text{ г} \cdot 0,8571\% = 85,71 \text{ г}$$

$$m(H) = m(C_xH_y) \cdot \omega(H) / 100\% = 100 \text{ г} \cdot 0,1429\% = 14,29 \text{ г}$$

1 моль вещества C_xH_y состоит из x моль атомов С и y моль атомов Н. Числа x и y относятся друг к другу, как количества веществ С и Н. Поэтому находим количества веществ атомного углерода и водорода, содержащиеся в найденных массах.

$$v(C) = m(C) / M(C) = 85,71 \text{ г} : 12 \text{ г/моль} = 7,14 \text{ моль},$$

$$v(H) = m(H) / M(H) = 14,29 \text{ г} : 1 \text{ г/моль} = 14,29 \text{ моль}.$$

Находим отношение x / y :

$$x / y = v(C) / v(H) = 7,14 : 14,29 = 1 : 2.$$

Получается, что формула соединения CH_2 , однако такое соединение реально не существует. Мы нашли *простейшую формулу* вещества. Для установления *истинной формулы* потребуется молярная масса.

Известная по условию задачи молярная масса вещества складывается из относительных атомных масс элементов с учетом их содержания. Тогда проверяем соотношение $x / y = v(C) / v(H) = 2 : 4$.

$$M(C_xH_y) = x \cdot 12 + y \cdot 1 = 2 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 28 \text{ г/моль}$$

Используя данное соотношение x / y , мы вышли на заданную молярную массу, т. е. формула вещества C_2H_4 (этилен).

2 способ. Возьмём 1 моль вещества C_xH_y . Его масса численно равна молярной массе, т. е. 28 г. Находим массы отдельных компонентов:

$$m(C) = m(C_xH_y) \cdot \omega(C) / 100\% = 28 \text{ г} \cdot 0,8571 = 24 \text{ г},$$

$$m(H) = m(C_xH_y) \cdot \omega(H) / 100\% = 28 \text{ г} \cdot 0,1429 = 4 \text{ г}.$$

Переводим массы в количества веществ атомных С и Н:

$$v(C) = m(C) / M(C) = 24 \text{ г} : 12 \text{ г/моль} = 2 \text{ моль},$$

$$v(H) = m(H) / M(H) = 4 \text{ г} : 1 \text{ г/моль} = 4 \text{ моль}.$$

В 1 моль вещества C_xH_y содержится 2 моль С и 4 моль Н, значит формула вещества C_2H_4 .

Ответ. C_2H_4 .

Пример 4. Найти массовую долю фосфата кальция в фосфорите, если массовая доля кальция в фосфорите составляет 26,1%.

Фосфорит состоит из фосфата кальция и примесей, не содержащих кальций. Возьмем образец фосфорита массой 100 г. На массу кальция, содержащегося в этом образце, приходится 26,1% от этой величины:

$$m(\text{Ca}) = 26,1 \text{ г}.$$

Находим количество вещества кальция:

$$v(\text{Ca}) = m(\text{Ca}) / M(\text{Ca}) = 26,1 \text{ г} / 40 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 0,65 \text{ моль}.$$

Кальций содержится в фосфорите в виде фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$. Согласно этой формуле, 1 моль фосфата кальция содержит 3 моль кальция. Находим количество вещества фосфата кальция:

$$1 \text{ моль} : 3 \text{ моль} = x \text{ моль} : 0,65 \text{ моль},$$

$$x = 0,65 : 3 \approx 0,22 \text{ моль}.$$

Определим массу 0,22 моль фосфата кальция:

$$m = v \cdot M = 0,22 \text{ моль} \cdot 310 \text{ г/моль} = 67,4 \text{ г}.$$

Но массовая доля вещества есть отношение его массы к массе всей смеси (образца фосфорита), поэтому

$$\omega = m / m_{\text{фосф}} \cdot 100\% = 67,4 \text{ г} : 100 \text{ г} \cdot 100\% = 67,4\%.$$

Ответ. Массовая доля $Ca_3(PO_4)_2$ в фосфорите составляет 67,4%.

Пример 5. Определите возможную формулу бинарного соединения, одним элементом которого является азот. Массовая доля азота в соединении равна 36,84%, мольная доля — 40%.

Обозначим формулу соединения как N_xR_y , где R — неизвестный элемент. Выразим мольную долю азота и найдем соотношение $y : x$:

$$X(N) = \frac{x}{x : y} = 0,4.$$

находим $y / x = 1,5 / 1$.

Выражаем массовую долю азота и находим молярную массу R, которая позволит идентифицировать элемент:

$$\omega(\text{N}) = \frac{M(\text{N})}{1,5M(\text{R}) + M(\text{N})} = 0,3684; \quad M(\text{R}) = 16 \text{ г/моль};$$

$M(\text{R}) = 16 \text{ г/моль}$, следовательно, второй элемент — кислород. Значит, формула соединения $\text{NO}_{1,5}$, но такого соединения не существует. Тогда проверяем соотношение $2:3 \Rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$. Больше оксидов азота с данным соотношением элементов не существует.

Ответ. N_2O_3 .

Контрольные задания (I часть)

1. Оксид никеля содержит 71,08% никеля. Определите: 1) простейшую формулу оксида; 2) относительную молекулярную массу, если его простейшая истинная формулы совпадают; 3) массу 0,0602 моль этого соединения; 4) количество этого вещества, в котором содержится 11,8 г никеля; 5) количество кислорода, которое содержится в 332 г этого соединения; 6) массу оксида, в которой содержится 1 г кислорода.

2. В соединении содержится (масс.%): калия – 26,53%; хрома – 35,37%; кислорода – 38,10%. Определите: 1) простейшую формулу; 2) относительную молекулярную массу, если простейшая и истинная формулы совпадают; 3) массу 0,034 моль этого соединения; 4) количество этого соединения, в котором содержится 10,4 г хрома; 5) количество кислорода, которое содержится в 588 г этого соединения; 6) массу этого соединения, в которой содержится 0,7 моль кислорода.

3. Определите истинную формулу соли, в котором массовые доли элементов составляют: магния – 27,48%; фосфора – 23,66%; кислорода – 48,85%, а масса 0,25 моль этого вещества равна 65,5 г.

4. Определите формулу бинарного соединения, одним из элементов которого является фосфор. Массовая доля фосфора в соединении равна 91,19%, мольная – 25%.

5. В состав 1 моль оксида серы входит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов серы и $18,06 \cdot 10^{23}$ атомов кислорода. Определите формулу оксида и массовую долю кислорода в нем.

6. В порции вещества массой 7,20 г содержится $5,42 \cdot 10^{22}$ молекул. Определите молярную массу вещества.

7. В смеси оксида и карбоната некоторого двухвалентного металла массовая доля углерода составляет 2,89%, а кислорода – 14,12%. Определите, что это за металл.

8*. Определите формулу кислородсодержащей соли натрия, если известно, что массовая доля натрия равна 33,33%, мольная 43,39%.

Эта задача имеет повышенный уровень сложности. И тем не менее, её решение подчиняется логике решения задачи из Примера 5.

СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АТОМОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Протоны. Нейтроны. Электроны. Изотопы

Из курса химии средней школы вы знаете, что атом состоит из *ядра* и *электронной оболочки*. Ядро состоит из *нуклонов* — протонов и нейтронов, электронная оболочка — из *электронов*. Эти частицы называются *элементарными*.

В целом атом электронейтрален, так как заряды ядра и электронной оболочки компенсируют друг друга: число протонов в ядре равно числу электронов в электронной оболочке.

Таблица 1. Основные характеристики элементарных частиц

Частица	Символ	Масса		Заряд*
		кг	а. е. м.	
Электрон	e^-	$9,109 \cdot 10^{-31}$	1/1837	1-
Протон	p^+	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1	1+
Нейтрон	n^0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1	0

Масса атома в основном сосредоточена в ядре и определяется суммой масс протонов и нейтронов, т.к. электроны из-за своей малой массы на эту величину практически не влияют.

Сумма масс протонов и нейтронов называется *массовым числом*. При обозначении элемента она ставится как левый верхний индекс:



Заряд ядра — важнейшая характеристика атома, лежащая в основе его современного определения. В Периодической системе Д. И. Менделеева порядковый номер элемента определяется именно зарядом ядра.

При обозначении элемента он ставится как левый нижний индекс.

* Величина заряда электрона и протона равна $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Атомы с одинаковым зарядом ядра могут иметь разное количество нейтронов, то есть разные массы. Разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массы, называют *изотопами*.

Изотопы одного и того же элемента имеют *одинаковые химические свойства*, так как масса атома не играет существенной роли непосредственно в формировании этих свойств.

Электронное строение атома

Элементарные частицы, составляющие атом, имеют очень малые массы и размеры и потому обладают специфическими свойствами, отличающими их от объектов окружающего нас макромира. В микромире перестают действовать некоторые законы классической физики, поэтому поведение электронов в атоме, как и других элементарных частиц, описывается *квантовой механикой*.

С позиций квантовой механики нельзя говорить о какой-либо определённой траектории движения электрона – можно лишь судить о той или иной степени вероятности его нахождения в данной точке пространства.

Пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называется орбиталью. Вероятность обнаружения электрона внутри орбитали составляет 90%.

В связи с этим электроны представляют не в виде материальной точки, а как бы "размазанным" по всему объёму атома в виде так называемого *электронного облака*, имеющего области сгущения и разрежения электрического заряда.

Нахождению электрона на орбитали соответствует *минимальная энергия электрона*, т.е. его наиболее устойчивое состояние. Чем ближе орбиталь находится к ядру, тем взаимодействие между ядром и электроном, находящимся на данной орбитали сильнее, и энергия электрона ниже.

Те орбитали, на которых находятся электроны с одинаковой энергией, имеют одинаковую форму, называются *вырожденными* и формируют единый *энергетический подуровень*.

В свою очередь близкие по энергии подуровни формируют единый *энергетический уровень*.

Таким образом, можно сделать вывод, что электронная оболочка атома состоит из уровней, которые в свою очередь состоят из подуровней, на которых расположены электронные орбитали, а важнейшей характеристикой электрона является его энергия, величина которой зависит от его удаленности от ядра.

Квантовые числа

Для описания положения электрона в электронной оболочке используют четыре квантовых числа. Здесь мы не будем углубляться в квантово-механические подробности и опишем только утилитарный смысл данных чисел. Набор, состоящий из четырёх квантовых чисел – это «адрес» электрона в электронной оболочке.

Главное квантовое число n – определяет полную энергию электрона на энергетическом уровне и показывает, *из скольких энергетических уровней состоит электронная оболочка атома*. Принимает целочисленные положительные значения от 1 до ∞ . В периодической таблице Д.И. Менделеева n равно номеру периода.

Орбитальное квантовое число l – показывает сколько энергетических подуровней составляют данный уровень и характеризует форму орбиталей. Принимает значения от 0 до $(n - 1)$.

При $n = 1$ l принимает только одно значение 0 (этому числовому значению соответствует буквенное s), следовательно, на первом энергетическом уровне только один подуровень – s . Орбиталь s -подуровня имеет сферическую форму (Рис. 1).

При $n = 2$ l принимает два значения: 0 (s) и 1 (p). Значит второй энергетический уровень состоит из двух подуровней — s и p . Форма p -орбитали похожа на объёмную восьмёрку.

При $n = 3$ l принимает уже три значения: 0 (s); 1 (p) и 2 (d). Таким образом, на третьем уровне три подуровня. Орбитали d -подуровня имеют форму двух перекрещенных объёмных восьмерок либо объёмной восьмерки с перемычкой (Рис. 1).

При $n = 4$ значений l уже четыре, следовательно, и подуровней на четвертом уровне четыре. К перечисленным выше добавляется 3 (f). Орбитали f -подуровня имеют более сложную, объёмную, форму.

Магнитное квантовое число m_l – определяет число орбиталей на каждом подуровне и характеризует их взаимное расположение.

Принимает значения $-l$ до $+l$ включая 0.

Например, при $l = 0$ m_l принимает только одно значение – 0. Следовательно, орбиталь, находящаяся на данном подуровне (s -подуровне), только одна. Мы уже знаем, что она имеет форму сферы с центром в начале координат.

При $l = 1$, m_l принимает три значения: -1 ; 0; $+1$. Значит, орбиталей на данном подуровне (p -подуровне) три. Так как p -орбитали представляют из себя объёмные восьмерки (то есть линейный структуры), располагаются они в пространстве по осям координат, перпендикулярно друг другу (p_x, p_y, p_z).

При $l = 2$ m_l принимает уже пять значений: -2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$. То есть на d -подуровне располагаются пять орбиталей. Это плоскостные структуры, в пространстве занимают пять положений.

Ну и наконец, при $l = 3$, то есть на f -подуровне, орбиталей становится семь, так как m_l — принимает семь значений (от -3 до $+3$ через 0). Орбитали являются более сложными объемными структурами, и взаимное их расположение еще более сложно.

Спиновое квантовое число m_s — характеризует собственный момент количества движения электрона и принимает только два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Электронная емкость подуровня (максимальное количество электронов на подуровне) может быть рассчитана по формуле $2(2l + 1)$, а уровня — по формуле $2n^2$.

Всё вышесказанное можно обобщить в Таблице 2.

Правила заполнения электронных оболочек и составление электронных конфигураций атомов

Почему в химии уделяют такое большое внимание распределению электронов по энергетическим уровням и подуровням в атоме?

Таблица 2. *Квантовые числа, атомные орбитали и число электронов на подуровнях (для $n \leq 4$)*

n	l	Обозначение орбитали	m_l	Число орбиталей	Число электронов на подуровне
1	0	1s	0	1	2
2	0	2s	0	1	2
	1	2p	-1 ; 0 ; $+1$	3	6
3	0	3s	0	1	2
	1	3p	-1 ; 0 ; $+1$	3	6
	2	3d	-2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$	5	10
4	0	4s	0	1	2
	1	4p	-1 ; 0 ; $+1$	3	6
	2	4d	-2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$	5	10
	3	4f	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$; $+3$	7	14

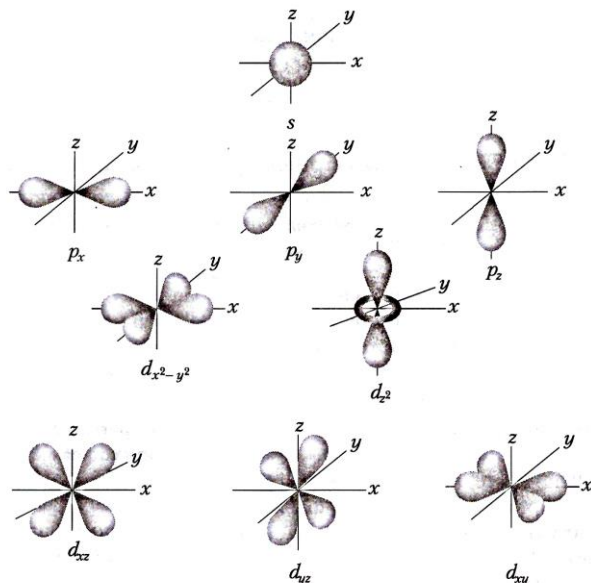


Рис. 1. Конфигурации электронных s -, p - и d -орбиталей и их ориентация в пространстве

Химические свойства элементов и их соединений определяются *электронным строением валентного уровня* их атомов. Именно с участием электронов валентного уровня возникают химические связи между атомами и образуется соединение (вещество). Поэтому важно понимать *правила заполнения электронных оболочек*, строение валентного уровня и составлять *электронную конфигурацию* атомов элементов.

Правила заполнения электронных оболочек.

Распределение электронов по атомным орбиталям (АО) происходит в соответствии с *принципом наименьшей энергии*, *принципом Паули* и *правилом Гунда*.

1. *Принцип наименьшей энергии требует, чтобы электроны заселяли АО в порядке увеличения их энергии:* в первую очередь заполняются подуровни с наиболее низкой энергией и далее – подуровни по мере роста их энергии.

Это отражает общие термодинамические тенденции – максимуму устойчивости системы соответствует минимум её энергии. Самым низким по энергии, как уже говорилось, является первый, ближайший к ядру энергетический уровень с $n = 1$.

В многоэлектронных атомах электрон взаимодействует не только с ядром (электростатическое притяжение), но и с другими электронами (электростатическое отталкивание). В этом случае его энергия определяется не только главным n , но и орбитальным l квантовыми числами. Орбитальное число определяет форму орбиталей, и чем сложнее их форма, тем выше энергия подуровня который они составляют. Таким образом, при одном и том же значении n энергия возрастает с ростом l : $ns < np < nd < nf$.

Из спектров излучения и поглощения атомов экспериментально был определен ряд *энергетической последовательности* подуровней в электронной оболочке: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d \approx 5f < 7p$.

Схематически распределение энергетических подуровней представлено на рис. 2.

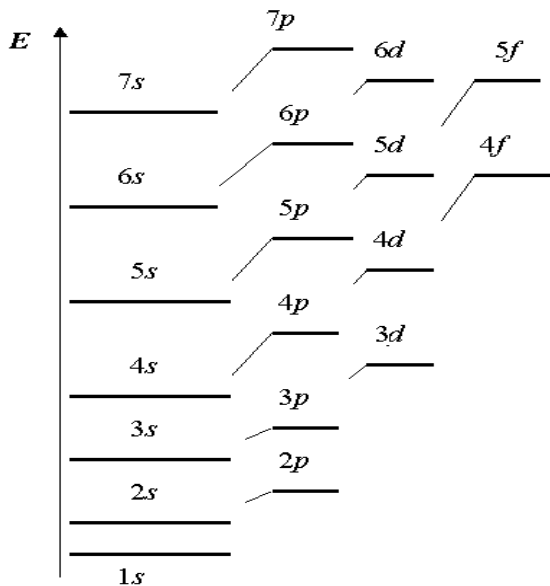


Рис. 2. Распределение энергетических подуровней в электронейтральном атоме

2. В пределах одного подуровня электроны заселяют орбитали в соответствии с *правилом Гунда*: *наименьшей энергией обладает конфигурация подуровня с максимальным спином*. Это означает, что при заполнении подуровня, электроны располагаются на орбиталях сначала поодиночке, а затем уже начинают образовывать пары.

Например, если на p -подуровне имеется три электрона, то сначала они располагаются так:



В этом случае сумма спинов всех трех электронов (суммарный спин подуровня) будет равна $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1\frac{1}{2}$.

Если бы электроны расположились так:



то суммарный спин был бы равен $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$.

Правило Гунда выведено на основании изучения атомных спектров. Квантово-механическая природа этого правила основана на том, что электроны с разными значениями m_l (в нашем примере -1 ; 0 ; $+1$) наиболее пространственно удалены друг от друга и энергия их электростатического отталкивания минимальна.

3. *Принцип Паули* (или *принцип запрета Паули*) утверждает, что в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Как следствие, на одной орбитали не может существовать более двух электронов. При этом их спины будут противоположными.

Все вышеизложенные правила определяют энергию электрона, электронную конфигурацию атома и местоположение элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Электронные конфигурации атомов

Обозначение того, как электроны распределяются по энергетическим уровням (электронным оболочкам), подуровням и орбиталиям, называется *электронной конфигурацией атома*.

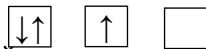
Электронную конфигурацию атома составляют следующим образом: записывают главное квантовое число цифрой, затем – букву, соответствующую квантовому числу l , и далее указывают в виде надстрочного индекса справа число электронов на подуровне.

Так, для атома H электронная конфигурация имеет вид $1s^1$, для атома He – $1s^2$. Если хотят показать число электронов не только на подуровне, но и на орбиталиях, то представляют *орбитальную диаграмму*. Орбитали на диаграмме обычно изображают в форме прямоугольников.

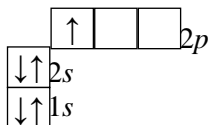
Электроны изображают в виде стрелок.



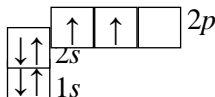
Две стрелки в одном квадрате указывают, что на орбитали присутствуют два электрона с противоположными спинами, одна стрелка – один неспаренный электрон, пустой квадрат – орбиталь без электронов:



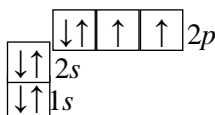
Каждая группа орбиталей одного подуровня сохраняет обозначение подуровня. Например, электронная конфигурация атома бора ${}_5\text{B}$ имеет вид $1s^2 2s^2 2p^1$, ей соответствует следующая орбитальная диаграмма:



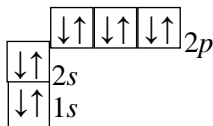
У атома следующего за бором элемента углерода ${}_6\text{C}$ число электронов и протонов увеличивается на единицу. На какой орбитали разместится следующий электрон? В соответствии с правилом Гунда, электроны избегают занимать одну и ту же орбиталь настолько, насколько это возможно. И, следовательно, орбитальная диаграмма углерода будет выглядеть так:



После того, как электроны поодиночке заполняют орбитали одного подуровня, они начинают образовывать пары. У атома кислорода ${}_8\text{O}$ электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$, а орбитальная диаграмма следующая:



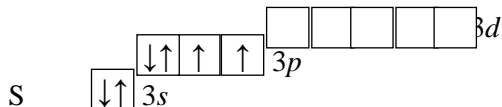
Завершается заполнение p -подуровня второго уровня у атома благородного газа неона: ${}_{10}\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^6$



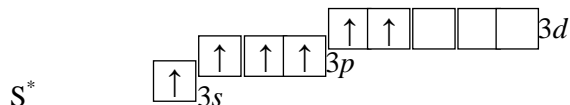
Такая конфигурация внешнего уровня придает энергетической оболочке любого благородного газа очень большую устойчивость вследствие равномерного, практически сферически симметричного распределения отрицательного заряда.

Заполненные энергетические подуровни, которые соответствуют электронным конфигурациям благородных газов, называют электронным остовом. Внешние электронные уровни, на которых располагаются электроны, наименее прочно связанные с ядром и участвующие в химических реакциях, называются валентными.

При написании электронных формул часто заменяют формулу электронного остова химическим символом соответствующего благородного газа, взятым в квадратные скобки, например, $1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$ и тогда электронную формулу, например, алюминия $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ можно записать проще: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$. При составлении же орбитальных диаграмм вообще не имеет смысла рисовать электронный остов — для понимания химических свойств элемента достаточно уметь правильно составлять диаграмму его валентного уровня. При этом важно изображать и вакантные орбитали валентных подуровней (если таковые имеются), чтобы учитывать возможность распаривания электронных пар при переходе атома в возбужденное состояние. Например, электронная конфигурация серы $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$, её валентный уровень с помощью орбитальной диаграммы можно изобразить так:



Несмотря на то, что на $3d$ -подуровне у серы нет электронов, орбитали этого подуровня следует изображать. При поглощении кванта энергии атом серы может перейти в возбужденное состояние S^* и распарить свои электронные пары с $3s$ - и $3p$ -подуровней на более высокий по энергии $3d$:



ПСХЭ в свете теории строения атома

Между положением элемента в периодической системе элементов и распределением электронов в его атоме по энергетическим уровням наблюдается определенная связь.

Проследим, как происходит заполнение электронами электронных оболочек атомов элементов 1 – 6 периодов Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

В первом периоде находятся только те элементы, у которых электронами заполняется $1s$ -подуровень: водород H ($1s^1$) и гелий He ($1s^2$). Емкость первого энергетического уровня на этом исчерпана, поэтому следующий электрон оказывается на втором энергетическом уровне – в Периодической системе открывается второй период. Он начинается элементами, у которых также заполняется s -подуровень: литий Li ($2s^1$) и бериллий Be ($2s^2$).

Элементы, в атомах которых последним заполняется s -подуровень внешнего уровня, называют s -элементами. К ним относятся H, He, и элементы IA и IIА-групп: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.

Затем происходит заполнение p -подуровня. *Элементы, в атомах которых последним заполняется p -подуровень внешнего энергетического уровня, называют p -элементами.* Во втором периоде это B ($2s^2 2p^1$), C ($2s^2 2p^2$), N ($2s^2 2p^3$), O ($2s^2 2p^4$), F ($2s^2 2p^5$), Ne ($2s^2 2p^6$). На втором энергетическом уровне может находиться не больше восьми электронов, поэтому в данном периоде не может быть больше восьми элементов.

Далее следует третий период. Он также начинается с s -элементов: Na ($3s^1$) и Mg ($3s^2$) и продолжается p -элементами от Al ($3s^2 3p^1$) до Ar ($3s^2 3p^6$). Можно было бы ожидать, что третий период будет продолжаться и далее, ведь на третьем энергетическом уровне может находиться 18 электронов, так как появляется d -подуровень, состоящий из пяти орбиталей. Тем не менее период завершается. Почему?

Электронная конфигурация остова элементов четвертого периода соответствует конфигурации аргона – $3s^2 3p^6$. Как и все благородногазовые конфигурации, она является очень плотным и симметричным электронным слоем, который работает в двух направлениях: экранирует (заслоняет) заряд ядра и отталкивает от себя 19-й электрон атома калия и 20-й электрон атома кальция – для них энергетически выгодным является $4s$ -состояние: K [Ar] $4s^1$ и Ca [Ar] $4s^2$.

Однако для следующего за кальцием 21-го элемента скандия становится возможным $3d$ -состояние. Почему? На $4s$ -орбитали больше нет вакантных мест, следовательно, 21-му электрону скандия приходится «выбирать» между $3d$ - и $4p$ -состоянием.

Для дальнейшего понимания физической сути процесса нужно учитывать тот факт, что заряд ядра каждого последующего элемента также возрастает на единицу, поэтому становится возможным нахождение электронов на орбиталях, близких к s^2p^6 оболочке, то есть на орбиталях предвнешнего d -подуровня. Таким образом, у скандия один электрон «садится» на $3d$ -орбиталь, но два других валентных электрона все также находятся на $4s$: $\text{Sc} [\text{Ar}]3d^14s^2$.

Так как всего на d -подуровне может разместиться 10 электронов, в Периодической системе появляется *декада* (десять) d -элементов.

Элементы, в атомах которых происходит заполнение d -подуровня предвнешнего уровня, называют d -элементами. Перечислим d -элементы первой декады: $\text{Sc} (3d^14s^2)$, $\text{Ti} (3d^24s^2)$, $\text{V} (3d^34s^2)$, $\text{Cr} (3d^54s^1)$, $\text{Mn} (3d^54s^2)$, $\text{Fe} (3d^64s^2)$, $\text{Co} (3d^74s^2)$, $\text{Ni} (3d^84s^2)$, $\text{Cu} (3d^{10}4s^1)$, $\text{Zn} (3d^{10}4s^2)$.

Начиная с галлия происходит заполнение $4p$ -подуровня: от $\text{Ga} (4s^24p^1)$ до завершающего период инертного газа $\text{Kr} (4s^24p^6)$.

Аналогично происходит заполнение электронных оболочек в атомах элементов пятого периода.

Некоторые особенности появляются при формировании электронных оболочек в атомах элементов шестого периода. Он, как и все предыдущие, начинается s -элементами (Cs , Ba), далее – лантан La , в атоме которого начинает заполняться $5d$ -подуровень ($5d^16s^2$), но после лантана расположено семейство f -элементов. Первая последовательность f -элементов — *лантаноиды*. Они начинаются с $\text{Ce} (4f^15d^16s^2)$ и заканчиваются $\text{Lu} (4f^{14}5d^16s^2)$. После лантаноидов вновь продолжает заполняться $5d$ -подуровень (от Hf до Hg). После этого строится $6p$ -подуровень (от Tl до Rn).

Итак, в появлении подуровней и их заселении электронами можно выявить следующие закономерности: *во втором периоде p -подуровень и появляется, и заполняется. В третьем периоде d -подуровень появляется, а заполняется с отставанием на один – в четвертом. В четвертом периоде появляется f -подуровень, заполняется же он с отставанием уже на два – в шестом.*

Наиболее стабильными состояниями подуровня являются состояния, когда он полностью заполнен электронами, когда заполнен наполовину, либо когда совсем пуст. То есть для p -подуровня стабильными являются p^0 , p^3 и p^6 состояния, для d -подуровня – d^0 , d^5 и d^{10} , для f -подуровня – f^0 , f^7 и f^{14} .

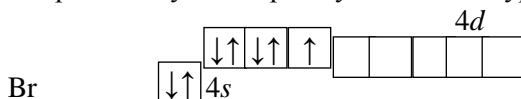
Поэтому в атомах элементов $Cr (3d^5 4s^1)$, $Mo (4d^5 5s^1)$, $Cu (3d^{10} 4s^1)$, $Ag (4d^{10} 5s^1)$, $Au (5d^{10} 6s^1)$ наблюдается «провал» электрона: электрон с внешнего s -подуровня переходит на d -предвнешний подуровень, для того чтобы он оказался или наполовину завершённым (Cr и Mo), или полностью завершённым (Cu , Ag , Au). Явление «провала» электрона присуще также и некоторым другим d -элементам.

Примеры. Рассмотрим электронную конфигурацию p -элемента на примере атома брома:

Br – элемент № 35, четвёртый период, VIIA-группа.

Так как бром находится в четвёртом периоде, то его электроны располагаются на четырёх энергетических уровнях. Атомному номеру элемента соответствует заряд ядра, т. е. для брома +35. Он должен быть компенсирован 35-ю электронами, находящимися в электронной оболочке. Схема электронной конфигурации атома брома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ или $[Ar] 4s^2 4p^5$. Его валентный уровень состоит из двух подуровней: внешних $4s$ и $4p$. Семь электронов, размещённых на этих подуровнях являются валентными, то есть принимают участие в образовании связей атома с другими атомами.

Изобразим орбитальную диаграмму валентного уровня брома:



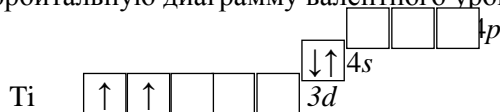
Орбитали внешнего $4d$ -подуровня можно и не изображать, они нужны лишь для того, чтобы показать, что у брома есть возможность распарить свои $4p$ -электроны.

Рассмотрим электронную конфигурацию d -элемента на примере атома титана:

Ti — элемент № 22, четвёртый период, IVB-группа.

Так как титан находится в четвёртом периоде, то его электроны располагаются на четырёх энергетических уровнях. Атомному номеру элемента соответствует заряд ядра, т. е. для титана +22. Он должен быть компенсирован 22-мя электронами, находящимися в электронной оболочке. Схема электронной конфигурации атома титана $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ или $[Ar] 3d^2 4s^2$. Его валентный уровень состоит из двух подуровней: предвнешнего $3d$ и внешнего $4s$. Четыре электрона, размещённых на этих подуровнях являются валентными, то есть принимают участие в образовании связей атома титана с другими атомами.

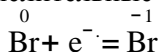
Изобразим орбитальную диаграмму валентного уровня титана:



Орбитали внешнего $4p$ -подуровня можно и не изображать, они нужны лишь для того, чтобы показать, что у титана есть возможность распарить свои $4s$ -электроны.

Рассмотрим электронную конфигурацию следующих частиц: Br^{1-} , Br^{3+} , Ti^{2+} , Ti^{4+} .

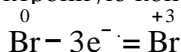
Как уже говорилось, электронная конфигурация атома брома такова: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ или $[\text{Ar}]4s^2 4p^5$. Однако, в химических реакциях бром, как любой неметалл, может принимать электроны, проявляя окислительные свойства и понижать свою степень окисления:



Тогда, $[\text{Ar}]4s^2 4p^5 + e^{-} = [\text{Ar}]4s^2 4p^6$ или $[\text{Kr}]$.

Может ли атом брома в химической реакции присоединить более одного электрона? Нет, так как вакансий на валентном уровне больше нет.

Если атом брома проявляет восстановительные свойства и отдает электроны, его степень окисления повышается. Например, рассмотрим электронную конфигурацию брома в степени окисления $+3$:



$[\text{Ar}]4s^2 4p^5 - 3e^{-} = [\text{Ar}]4s^2 4p^2$

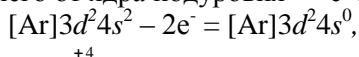
Сколько всего электронов может отдать атом брома в химической реакции и какую максимальную степень окисления он может проявить? Так как на валентном уровне брома располагаются 7 электронов — $4s^2 4p^5$ — он может отдать все семь электронов и проявить высшую степень окисления $+7$, равную номеру группы. Кроме неё из положительных степеней окисления он проявляет $+1$, $+3$, $+5$, но только в окружении атомов более электроотрицательных элементов — кислорода и фтора. Например, в составе гипобромит-, бромит-, бромат- и пербромат-анионов: BrO^{-} , BrO_2^{-} , BrO_3^{-} и BrO_4^{-} .

При образовании катионов важно помнить, что электроны уходят с самого дальнего (внешнего) от ядра подуровня.

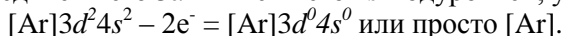
Атомы металла титана, как атомы любого металла, не обладают окислительной активностью. Металлы никогда не проявляют отрицательных степеней окисления (в соединениях с неметаллами). А вот работать восстановителями, то есть повышать свою степень окисления, отдавая в реакциях электроны, они могут. Рассмотрим

образование катионов титана Ti^{+2} и Ti^{+4} .

Электронная конфигурация атома титана такова: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ или $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$. При образовании катиона Ti^{+2} валентные электроны уходят с самого дальнего от ядра подуровня — с $4s^2$:



а при образовании Ti^{+4} с валентного уровня, состоящего из предвнешнего $3d$ - и внешнего $4s$ -подуровней, уходят все электроны:



Иногда у учащихся возникает недопонимание: если при заселении электронной оболочки электроны в первую очередь «сажаются» на $4s$, а потом на $3d$, то при отдаче электронов порядок должен сохраниться прежний: сначала электроны уйдут с $3d$, и только потом с $4s$. Однако, правило почему-то этот порядок игнорирует. На самом деле логика заключается в следующем: физически подуровни располагаются вокруг ядра в соответствии с возрастанием главного и орбитального квантовых чисел: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 5s..$, но из-за межэлектронного отталкивания в нейтральном атоме (при равенстве числа протонов и электронов) порядок заполнения подуровней меняется: как уже говорилось, состояние $4s$, например, становится выгоднее $3d$, и **энергетическая последовательность заполнения** становится такой: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s..$ Но при этом $4s$ подуровень остается внешним, то есть наиболее отдаленным от ядра, по сравнению с $3d$! Поэтому при образовании катионов d -элементов электроны уходят именно с него.

Выводы:

Из рассмотрения электронной структуры невозбужденных атомов в зависимости от порядкового номера элемента следует:

- Число энергетических уровней (электронных слоев) атома любого элемента равно номеру периода, в котором находится элемент. Значит, s -элементы находятся во всех периодах, p -элементы – во втором и последующих, d -элементы – в четвёртом и последующих и f -элементы – в шестом и седьмом периодах.

- Номер периода совпадает с главным квантовым числом внешних электронов атома.

- Номер группы, как правило, указывает число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей (валентных электронов). В этом состоит физический смысл номера группы. У элементов побочных подгрупп валентными являются

электроны не только внешних, но и предвнешних подуровней. Это является основным различием в свойствах элементов главных и побочных подгрупп.

- s - и p -элементы образуют главные подгруппы (валентными являются электроны внешних s - и p -подуровней), d -элементы – побочные подгруппы (валентными являются электроны предвнешнего d - и внешнего s -подуровней), f -элементы образуют семейства лантаноидов и актиноидов и также являются элементами побочной подгруппы третьей группы (валентными электронами являются электроны предпредвнешнего f - и внешнего s -подуровней). Таким образом, подгруппа включает элементы, атомы которых обычно имеют сходное строение не только внешнего, но и предвнешнего слоя (за исключением элементов, в которых имеет место «провал» электрона). То есть у элементов одной группы одинаковое число электронов на валентном уровне, а у элементов одной подгруппы — одинаковое число электронов и одинаковое строение валентного уровня

- Элементы с валентными d – или f –электронами называются переходными.

Свойства атомов и их периодичность

Такие характеристики атомов, как их радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, степень окисления, связаны с электронным строением атома.

Атомный радиус. За радиус свободного атома принимают положение главного максимума плотности внешних электронных оболочек. Это так называемый *орбитальный радиус*.

Элементы одного и того же периода имеют одинаковое количество электронных слоев. Поэтому в одном периоде по мере увеличения заряда ядра увеличивается сила притяжения электронов к ядру, что вызывает уменьшение радиуса атома. Например, при переходе от лития к фтору заряд ядра атома растет от 3 до 9, а радиус атома постепенно уменьшается – от 0,152 до 0,064 нм. Согласно закону Кулона, притяжение электронов ядром в пределах периода слева направо увеличивается, а, следовательно, уменьшается способность атомов элементов отдавать электроны, то есть проявлять восстановительные (металлические) свойства. Окислительные (неметаллические) свойства, напротив, становятся все более выраженными и достигают максимального проявления у фтора.

Если атом лития легко теряет свой единственный $2s^1$ -электрон, то у последующих элементов второго периода тенденция к потере электронов ослабевает по мере увеличения числа электронов. Так, у атома углерода ($1s^2 2s^2 2p^2$) способность отдавать электроны или присоединять их до полного заполнения электронного слоя примерно одинакова. У атома кислорода преобладает стремление к присоединению электронов, а фтор вообще не проявляет восстановительных свойств и является единственным элементом, который в химических реакциях не проявляет положительных степеней окисления.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атома элемента увеличивается радиус атома элемента, так как в этом направлении возрастает число электронных слоев в атоме элемента. Поэтому в главной подгруппе сверху вниз нарастают металлические (восстановительные) свойства элементов.

В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму происходит увеличение радиуса атома элемента за счет добавления еще одного электронного слоя, а при переходе от второго элемента к третьему – даже некоторое уменьшение. Это объясняется *f*-(лантаноидным) сжатием.

Поэтому в побочных подгруппах с увеличением заряда ядра уменьшаются металлические свойства (за исключение побочной подгруппы третьей группы).

Радиус катиона меньше радиуса соответствующего ему атома, причём с увеличением положительного заряда катиона его радиус уменьшается. Наоборот, радиус аниона всегда больше радиуса соответствующего ему атома. Изoeлектронными называют частицы (атомы и ионы), имеющие одинаковое число электронов. В ряду изoeлектронных ионов радиус снижается с уменьшением отрицательного и возрастанием положительного радиуса иона. Такое уменьшение имеет место, например в ряду: O^{2-} , F^- , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} .

Энергия ионизации (I) – энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, находящегося в основном состоянии. Она характеризует восстановительные (металлические) свойства атомов и обычно выражается в электронвольтах ($1 \text{ эВ} = 96,485 \text{ кДж/моль}$). В периоде слева направо энергия ионизации возрастает с увеличением заряда ядра и уменьшением радиуса атомов. В главных подгруппах сверху вниз она уменьшается, т. к. увеличивается расстояние электрона до ядра и возрастает экранирующее действие внутренних электронных слоев.

Наименьшее значение энергии ионизации имеют щелочные металлы, поэтому они обладают ярко выраженными металлическими свойствами, наибольшая величина энергии ионизации у инертных газов.

Сродство к электрону ($E_{\text{ср}}$) – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому. Характеризует окислительные (неметаллические) свойства атомов. Как и энергия ионизации, обычно выражается в электронвольтах. Наибольшее сродство к электрону – у галогенов, наименьшее – у щелочных металлов.

Самый сильный окислитель из всех элементарных окислителей – фтор (он обладает и самым малым атомным радиусом из всех элементов VII группы).

Следует отметить, что в отличие от ионизации присоединение двух и более электронов к атому энергетически затруднено, и многозарядные одноатомные отрицательные ионы, такие как N^{3-} или O^{2-} , в свободном состоянии не существуют.

Окислительной способностью не обладают нейтральные атомы с устойчивыми конфигурациями s^2 и s^2p^6 . У остальных элементов в таблице Менделеева окислительная способность нейтральных атомов повышается слева направо и снизу вверх.

Электроотрицательность (ЭО) – понятие, позволяющее оценить способность атома оттягивать на себя электронную плотность при образовании химического соединения. Согласно одному из определений (Малликен), электроотрицательность можно определить как полусумму энергии ионизации и сродства к электрону:

$$X = \frac{I + E}{2}; \text{ эВ.}$$

Относительная ЭО (ОЭО) фтора по Полингу принята равной четырем. Наименьшими ОЭО обладают элементы IA подгруппы (0,7 – 1,0), большими азот и хлор (3), кислород (3,5) и фтор. ОЭО d – элементов лежит в пределах 1,2 – 2,2, а f – элементов 1,1 – 1,2.

В периодах ЭО растет, а в группах уменьшается с ростом Z , то есть растет от Cs к F по диагонали периодической системы. Это обстоятельство до некоторой степени определяет диагональное сродство элементов.

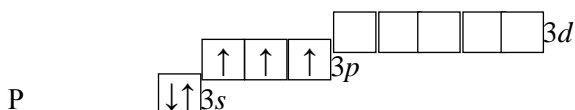
Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие *степени окисления*.

Под степенью окисления понимают условный заряд атома элемента в соединении, вычисленный из предположения, что соединение состоит из ионов и валентные электроны оттянуты к наиболее электроотрицательному атому. Иначе говоря, *степень окисления показывает, сколько электронов атом либо отдал своих (положительная), либо притянул к себе чужих (отрицательная)*.

Пример. Напишите электронную конфигурацию атома фосфора и составьте орбитальную диаграмму его валентного уровня. Определите все его возможные степени окисления. Напишите электронные конфигурации всех его заряженных частиц. Расположите данные частицы в порядке увеличения радиуса.

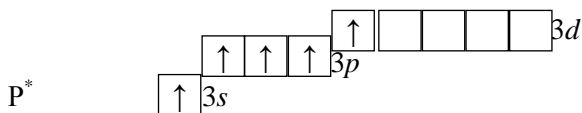
Фосфор находится в третьем периоде, пятой группе, главной подгруппе. Следовательно, его электронная оболочка состоит из трех уровней. Валентный уровень состоит из внешних s - и p -подуровней (на это указывает главная группа). Всего валентных электронов у фосфора пять (номер группы 5). Конфигурация атома ${}_{31}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Орбитальная диаграмма валентного уровня:



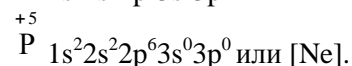
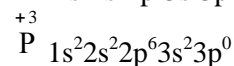
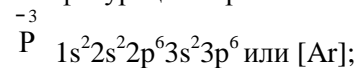
Для того, чтобы принять конфигурацию благородного газа, фосфор может либо принять 3 электрона (тогда он примет конфигурацию аргона), либо отдать все свои валентные пять электронов (тогда он примет конфигурацию неона). Таким образом, низшая степень окисления фосфора равна (-3) , а высшая $(+5)$.

Для проявления степени окисления $(+5)$ фосфор поглощает квант энергии и распаривает свои $3s$ -электроны в пределах энергетического уровня на $3d$ -подуровень:



Однако, кроме этих крайних степеней окисления фосфор может проявлять еще и промежуточную степень окисления $(+3)$ за счет отдачи своих непарных валентных электронов с p -подуровня.

Конфигурации заряженных частиц фосфора:



Расположим данные заряженные частицы в порядке возрастания радиуса. Следует помнить, что число протонов в ядре не изменилось, а значит, отрицательно заряженная частица, у которой электронов больше, чем протонов, будет иметь БОЛЬШИЙ радиус, и чем ниже заряд частицы, тем больше её радиус. И наоборот, чем выше заряд частицы, тем меньше её радиус, так как силы притяжения электронов к ядру у такой частицы преобладают над силами межэлектронного отталкивания:

$$R(\overset{+5}{P}) < R(\overset{+3}{P}) < R(\overset{-3}{P})$$

Правила определения степеней окисления атомов в соединениях*

Для того, чтобы уметь определять степени окисления атомов в соединениях, нужно знать следующие правила:

1) Степень окисления атомов в простом веществе равна 0.

2) Есть элементы, атомы которых проявляют постоянные степени окисления (вы поймете почему, если вспомните строение их валентного уровня и учтете размер их атомов):

фтор: -1

кислород: -2 (есть исключения: $O^{+2}F_2$, пероксиды и надпероксиды);

все щелочные металлы (IA-подгруппа): +1;

все элементы II группы (кроме Hg): +2;

алюминий: +3; водород с металлами: -1, с неметаллами: +1.

3) Все остальные элементы проявляют переменные степени окисления. Например, сера — может принять 2 электрона и проявить отрицательную степень окисления (-2), или отдать 2, 4 или все 6 электронов со своего внешнего уровня, и проявить, соответственно, степень окисления +2, +4 или +6.

${}_{16}S \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ или $[Ne]3s^2 3p^4 \rightarrow +2e^- \rightarrow {}_{16}S^{2-} \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ или [Ar]

${}_{16}S \ [Ne]3s^2 3p^4 \rightarrow -2e^- \rightarrow {}_{16}S^{2+} \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ или $[Ne]3s^2 3p^2$

${}_{16}S \ [Ne]3s^2 3p^4 \rightarrow -4e^- \rightarrow {}_{16}S^{4+} \ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ или $[Ne]3s^2$

${}_{16}S \ [Ne]3s^2 3p^4 \rightarrow -6e^- \rightarrow {}_{16}S^{6+} \ 1s^2 2s^2 2p^6$ или [Ne]

* Материал для повторения

4) Для элементов главных подгрупп работает правило «чётности-нечётности»: элементы главных подгрупп чётных групп проявляют, как правило, чётные степени окисления, нечётных групп – нечётные.

5) Высшее значение степени окисления элемента (высшая степень окисления) обычно равно номеру группы. Например,

${}^6\text{C}$ – в IV группе – высшая степень окисления +4

${}^{15}\text{P}$ – в V группе – высшая степень +5

${}^{17}\text{Cl}$ – в VII группе – высшая степень +7

Исключения:

кислород – хоть и в VI группе, но степень окисления +6 никогда не проявляет;

фтор – как уже говорилось, кроме нулевой, проявляет единственную степень окисления (-1);

благородные газы;

элементы VIIIВ подгруппы – только для Os и Ru характерна степень окисления +8.

6) Низшее значение степени окисления для металлов = 0, для неметаллов V, VI, VII групп и углерода: № группы минус 8.

Например, для ${}^{15}\text{P}$: $\text{V} - 8 = -3$

для ${}^{35}\text{Br}$: $\text{VII} - 8 = -1$

для ${}^{34}\text{Se}$: $\text{VI} - 8 = -2$

для ${}^{56}\text{Ba}$ = 0

Исключение бор, водород и благородные газы.

7) Сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна 0, в ионе — заряду этого иона.

В бинарных соединениях (то есть в соединениях, состоящих из атомов двух разных элементов) степень окисления у атомов с большей электроотрицательностью отрицательна, а с меньшей — положительна.

Так, в молекуле аммиака NH_3 $\text{OЭО}(\text{N}) = 3,04$, а водорода = 2,20. Следовательно, азот проявляет отрицательную степень (-3), а водород — положительную (+1).

Металлы в соединениях с неметаллами никогда не проявляют отрицательных степеней окисления — они все более электроположительнее неметаллов!

Контрольные задания (II часть)

1. Изобразите пространственное расположение орбиталей с $n = 1$, $l = 0$; $n = 2$, $l = 1$; $n = 3$, $l = 2$.

2. Сколько значений магнитного квантового числа возможно для электронов энергетического подуровня, орбитальное квантовое число которого $l = 2$? $l = 3$?

3. Какое максимальное число электронов может содержать атом в электронном слое с главным квантовым числом $n = 4$?

4. Устойчивые электронные конфигурации. У каких элементов и почему наблюдается «провал» электрона?

5. Атомы каких элементов имеют следующие электронные конфигурации: [Ar] $3d^{10}4s^24p^2$, [Kr] $4d^25s^2$, [Xe] $4f^{14}5d^66s^2$, [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$, [Xe] $4f^36s^2$?

6. Изобразите электронные конфигурации и электронные диаграммы валентного уровня атомов мышьяка, марганца, палладия, меди, стронция.

7. Изобразите электронные конфигурации следующих атомов и ионов: Ca и Ca^{2+} ; Cd и Cd^{2+} ; Br, Br^- , Br^+ , As^{3-} .

8. Положение в периодической системе (короткопериодный вариант), валентные электроны и валентные орбитали s -, p -, d - и f -элементов.

9. Что такое степень окисления атома? Определите все возможные степени окисления для атомов ${}_{33}As$, ${}_{22}Ti$, ${}_{53}I$, ${}_{30}Zn$.

10. Атомные радиусы: определение, изменение атомных радиусов в периоде, главных и побочных подгруппах. Радиусы катионов и анионов.

11. Напишите электронную конфигурацию атома серы. Определите все возможные степени окисления серы и напишите электронные конфигурации всех её заряженных частиц. Расположите данные частицы в порядке увеличения их радиуса.

12. Составьте электронную конфигурацию атома криптона. Приведите по два катиона аниона с такой же конфигурацией. Расположите эти частицы в порядке уменьшения их радиуса.

13. Почему галлий имеет меньший радиус (0,139 нм) чем скандий (0,164 нм), расположенный в той же группе и в том же периоде?

14. Энергия ионизации: определение, какие свойства атома характеризует, в каких единицах выражается, её изменение в периоде и главных подгруппах.

15. Энергия сродства к электрону: определение, какие свойства атома характеризует, в каких единицах выражается, её изменение в периоде и главных подгруппах.

16. Электроотрицательность: определение по Малликену, по Поллингу, её изменение в периоде и главных подгруппах.

17. Расположите следующие элементы в порядке

а) увеличения радиуса; б) уменьшения металлических свойств;

в) уменьшения окислительных свойств;

г) увеличения электроотрицательности: 1) O, Ge, Si, S; 2) Se, S, Ca, Cl.

18. Исходя из электронного строения атомов и их относительной электроотрицательности (сориентируйтесь по положению в ПСХЭ, у какого из атомов она больше-меньше), определите степени окисления атомов в соединениях и запишите правильно возможные формулы веществ (катионы - слева, анионы – справа): AsN; As₂S₃; SiCa; S_xSi_y, PON, Na_xSb_yS_z, S_xP_y, Ca_xC_yN₂.

19. Почему гидроксид железа (II) в отличие от гидроксида железа (III) менее устойчив и окисляется даже кислородом воздуха?

20. Объясните, почему при почти одинаковых радиусах атомов Si и P – 0,133 и 0,134 нм соответственно – их энергии ионизации и сродства к электрону имеют значительные отличия: E_{ср} (Si) = 1,22 эВ и E_{ср} (P) = 0,60 эВ; E₁ (Si) = 8,152 эВ и E₁ (P) = 10,49 эВ?

21. На каком основании цинк и магний, вольфрам и сера расположены в одной группе периодической системы? Почему их помещают в разные подгруппы?

22. Как изменяется в ряду NH₃, PH₃, AsH₃, SbH₃ восстановительная активность соединений? Почему?

23. По степеням окисления определите, какие из веществ, формулы которых приведены, могут быть только окислителями, только восстановителями или проявлять окислительно-восстановительную двойственность: HClO₄, KBr, MnO₂, Na₂S, Mg, S, SO₃, MgSO₄, MgSO₃, KMnO₄.

24. Какая из реакций возможна: 2S + C → CS₂ или S + 2C → SC₂?