

Элементтердің периодтық жүйесі және оның физикалық түсіндірілуі. Паули принципі. Хунд ережесі. Электрондық қабаттар мен қабықтар және бұлардың толтырылуы.

Атомның электрондық қабықтары мен қабаттары

- Ядроның кулондық өрісіндегі жеке электрон күйі n, l, m_l, m_s кванттық сандарымен сипатталады. Бас кванттық саны бірдей электрондар жиынтығы атомның **электрондық қабатын** құрайды. Атомның әр түрлі электрондық қабаттары $K, L, M, N, O, \dots$ әріптерімен белгіленеді. l мәндері бірдей электрондар атомның **электрондық қабығын** құрайды. l -дің мәніне сәйкес қабықтар $s, p, d, \dots$ әріптерімен белгіленеді.
- Атомның электрондық қабықтарының құрылысы негізіне екі ереже алынған: 1) Паули ережесі (принципі); 2) энергияның минимал болу ережесі: электрондардың берілген жалпы саны жағдайында атомда энергиясы ең аз күй іске асады.

Ең алдымен Паули принципіне сәйкес әр түрлі электрондық қабаттарда қанша электронның болуы мүмкін екендігін көрейік. n және l шамалары берілгендегі электрон саны $2(2l+1)$ -ге тең l берілгенде m_l ($2l+1$) мән қабылдайды, ал әрбір m_l жағдайында m_s екі мән қабылдайды. n берілгенде l 0-ден $n-1$ -ге дейінгі мәндер қабылдайды. Сондықтан бас кванттық саны нақты n болатын электрондардың ең көп саны

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (9.1)$$

яғни берілген қабатта $2n^2$ -тан артық электрон болмайды (9.1-кесте).

Электрондық қабаттар мен қабықтар былай белгіленеді:

n	1	2	3	4
қабат	K	L	M	N
l	O	0 1	0 1 2	0 1 2 3
қабық	s	$s p$	$s p d$	$s p d f$
$2n^2$	2	2+6=8	2+6+10=18	2+6+10+14=32

Кестеде нақты n және l мәндері бар электрондар саны және қабаттардағы электрондардың жалпы саны келтірілген. n өскенде кулондық өрістегі электрон энергиясы да өседі. Мұны

$$E_n = -RhcZ^2/n^2 \quad (9.2)$$

формуласынан көруге болады.

Сонда алдымен K -қабаттағы ($n=1$), онан кейін L -қабаттағы ($n=2$) және т.т. электрондардың энергиясы минимум болады.

Бұл $K, L, M, \dots$ қабаттардың, K -қабаттан бастап біртіндеп жүйелі түрде толтырылуға тиіс екендігін көрсетеді. Бірақ $s, p, d, \dots$ күйлерінің толтырылуы қандай ретпен жүретіндігі (9.2) формуласынан анықтауға болмайды, өйткені осы жуықтауда электрон энергиясы l -ге тәуелді емес, жүргізілген есептеулер электрондар арасындағы қосымша әсерлесуді ескергенде бұлардың энергиясы l өскенде (n тұрақты болып) өсетіндігін көрсетеді. Мінсіз (идеал) схеманы құрғанда қабаттың толтырылуы $l_{min}=0$ -ден басталып $l_{max}=n-1$ -ден аяқталады деп ұйғарылады.

Қабаттың толтырылуы аяқталғанда инертті газ атомының электрондық конфигурациясына сәйкес келетін орнықты электрондық конфигурация түзіледі. Осыдан кейін келесі қабаттың толтырылуы басталады және де сонда бірінші элемент сілтілік металл болады.

Хунд ережесі. Электрондық күйлердің толтырылу реті қабық аумағында, яғни l мәні бірдей болғанда, Хунд ережесімен анықталады: спин проекциясының бірдей мәні (мысалы, $m_s = 1/2$) жағдайында алдымен m_l мәні әр түрлі күйлер толтырылады; спин проекциялары бірдей электрондармен m_l кванттық саны бойынша барлық $2l+1$ күйлер толтырылғаннан кейін, бұлардың спин проекциясы қарама-қарсы ($m_s = -1/2$) электрондармен толтырылуы басталады.

Мысалы, d -күйге ($l=2$) барлығы $2(2l+1)=10$ электронды орналастыруға болады. Сонда күйлердің толтырылу реті төмендегідей болады:

m_l	2 1 0 -1 -2	2 1 0 -1 -2
m_s	1/2	-1/2

Элементтердің химиялық қасиеттерінің периодтылығы.

Элементтердің химиялық қасиеттері атомның сыртқы қабатындағы электрондармен анықталады. Бір қабат электрондармен толтырылған кезде оның алдындағы қабаттың толтырылу реті қайталанады, сондықтан элементтердің химиялық қасиеттері бір қабаттан келесі қабатқа өткенде периодты түрде өзгереді: әрбір қабаттың толтырылуы сілтілік металдан басталады да инертті газбен аяқталып отырады.

Демек, қабат толтырылған кезде түзілетін элементтер Менделеев кестесінің бір периодын құрайтын элементтер болады. 9.1-кестеден идеал (мінсіз) схема бойынша толтырылғанда оның периодтарындағы элементтердің саны 2, 8, 18, 32, 50 болуға тиіс екендігі көрінеді. Ал Менделеев кестесінің периодтарындағы элементтер саны 2, 8, 18, 18. Сонымен элементтердің периодтық жүйесі құрылысының 9.1-кестеде келтірілген қабаттар мен қабықтардың идеал схема бойынша толтырылуынан елеулі айырмашылығы бар.

Реал (шын) және идеал (мінсіз) схемалар бойынша қабаттардың толтырылуындағы айырмашылықтың болу себебі, идеал схема негізіне алынған алғы шарттар элементтердің көпшілігі үшін орындалмайды. Демек, электрондардың өзара әсерлесуін және өрістің кулондықтан ауытқуын елемеге болмайды.

Элементтердің периодтық жүйесі

Егер күрделі атомдар үшін де осы идеал желіні қолдануға жарай-тын болса, онда калийда ($z=19$) $3d$ -қабық толтырыла басталар еді.

Бірақ калийдің $3d$ және $4s$ күйлеріндегі электрондардың энергия-лары мынаған тең

$$E_{3d} = -\frac{2\pi Rhc}{(3 - 0,146)^2} = -\frac{2\pi Rhc}{(2,584)^2}, E_{4s} = -\frac{2\pi Rhc}{(4 - 2,23)^2} = -\frac{2\pi Rhc}{(1,77)^2}.$$

Осыдан $E_{3d} > E_{4s}$ екендігі келіп шығады, сондықтан тереңірек орналасқан $4s$ деңгейі алдымен, одан кейін барып $3d$ деңгейі толтырылады. Демек, үшінші период, екінші период сияқты, тек 8 элементтен тұрады ($_{11}\text{Na}$ - $_{18}\text{Ar}$) және атомдарының $3s$ және $3p$ -қабықтары болады.

Кальцийдегі ($z=20$) $4s$ -қабық толтырылғаннан кейін, скандийде ($z=21$) $4p$ -қабықтың құрылуы басталады деп күтуге болады. Бірақ спектрлерді зерттеу кейінгі ($_{21}\text{Sc}$ - $_{28}\text{Ni}$) элементтерде алдымен $3d$ -қабық толтырылады, онан кейін барып $_{29}\text{Cu}$ мыстан бастап $_{30}\text{Zn}$ мырыштан аяқталатын, қабықтардың қалыпты толтырылуы жалғасады. Сонымен 4-период 18 элементтен тұрады және атомдарының $4s$, $3d$, $4p$ -қабықтары болады.

Келесі, бесінші период, 4-период сияқты, 18 элементтен тұрады ($_{37}\text{Rb}$ - $_{54}\text{Xe}$), $5s$, $4d$, $5p$ -қабықтары толтырылады.

Алтыншы период 32 элементтен ($_{55}\text{Cs}$ - $_{86}\text{Rn}$) тұрады, өйткені сыртқы $6s$, $6p$ -қабықтармен қоса, бірінші ішкі $5d$ (10 электрон) – қабық және екінші ішкі $4f$ (14 электрон) – қабық толтырылады. Дәл осылай жетінші период та бүтіндей алтыншы периодты қайталауға, яғни 32 элемент ($7s$, $5f$, $6d$, $7p$ -қабықтары) болуға тиіс еді.

Бірақ қазіргі уақытқа дейін осы периодтың тек 18 элементі ашылған.

Сонымен, бірінші период барлығы екі элементтен, екінші және үшінші периодтар 8 элементтен, төртінші және бесінші периодтар 18 элементтен, ал алтыншы және жетінші периодтар 32 элементтен тұрады (жетінші период аяқталмаған). Атомдардағы қабаттар мен қабықтардың толтырылу тәртібі 6.2-кестеде келтірілген.

Периодтық жүйенің әр периоды сілтілік металдан басталады; оның электрондық конфигурациясында тек жалғыз сыртқы s -электрон болады. Барлық элементтер ішінен сілтілік металдар атомдарының ионизациялық потенциалы ең төмен.

Әрбір период *He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn* инертті газдар атомымен аяқталады. Осы атомдардың сыртқы *s-p*-қабығы 8 электроннан тұрады (гелийдан басқалары); бұлар ерекше ықшамды, симметриялы және берік байланысқан жүйе құрып тұрады. Сондықтан инертті газдар атомдарының ионизациялық потенциалы ең жоғары. Бұлардың басқа атомдармен химиялық қосылысқа түспейтіндігі осыған байланысты. Керісінше, периодтық жүйенің көршілес жетінші тобындағы элементтері – фтор, хлор, бром, иод-химиялық өте активті (белсенді). Мұның себебі бұлардың *s-p*-қабығы жеті электроннан тұрады; сондықтан ол тұйықталған қабық болуға жетіспейтін сегізінші электронды қосып алу арқылы оңай толықтырылуы мүмкін.

Периодтық жүйенің әрбір периодының жартысы ауыспалы элементтермен аяқталады. Бұлар үш-үштен тұратын элементтер; темір, кобальт, никель; рутений, родий, палладий; осмий, иридий, платина.