Лекция 3

1. **Строение атома.**

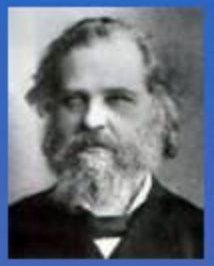
1.1. История открытия

1. 2. Современная трактовка

Атом – сложная частица

Открытия конца XIX, начала XX века.

Дж.Томсон,
1897 г. – природа катодных лучей



А.Г.Столетов 1889 г. – явление фотоэффекта

Э.Резерфорд
1889-1900 г. – природа а-частиц

А.Беккерель.

М.,Складовская-Кюри

1896-1900г. – радиоактивность химических элементов.

История открытия строения атома.

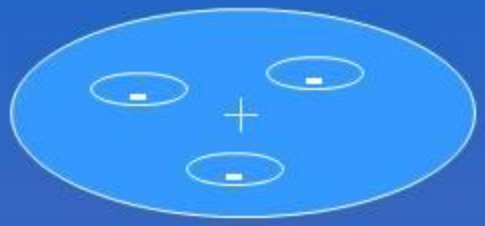
Дж. Томсон.

Доказал, что электроны несут на себе отрицательный заряд, определил массу и скорость движения.

$\bar{e}$ - электрон

Теории строения атома

Гипотеза Дж.Томсона 1904 г.
«Сливовый пудинг»



Планетарная модель атома
Э.Резерфорда 1911г.

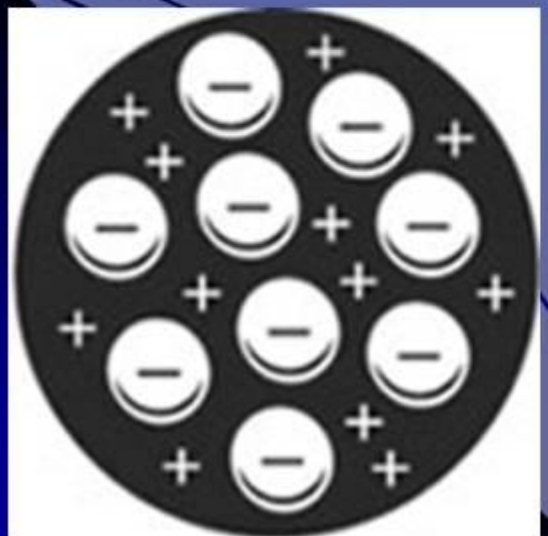
Квантовые
постулаты Н. Бора

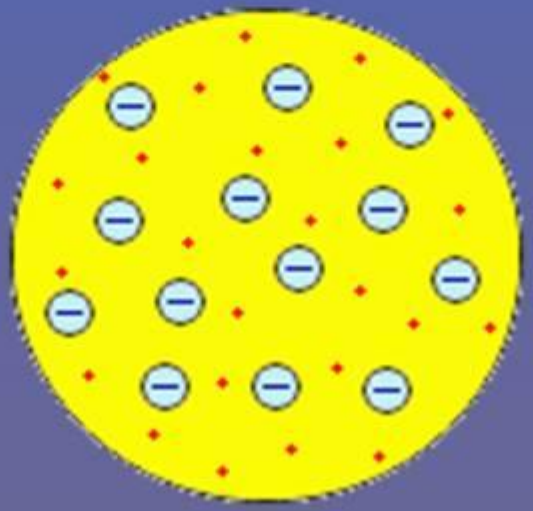
1. E=0

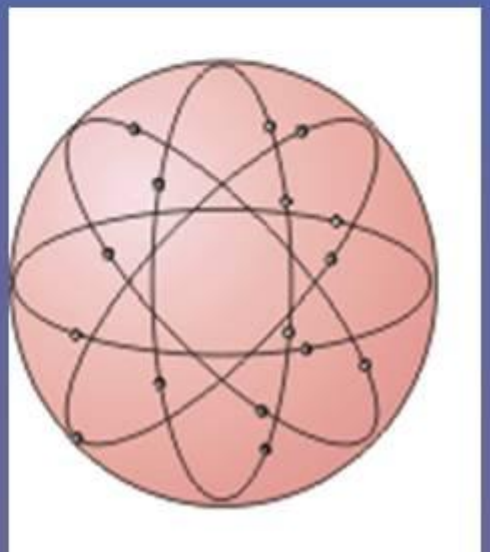
2. E>0

Строение атома по представлениям Томсона

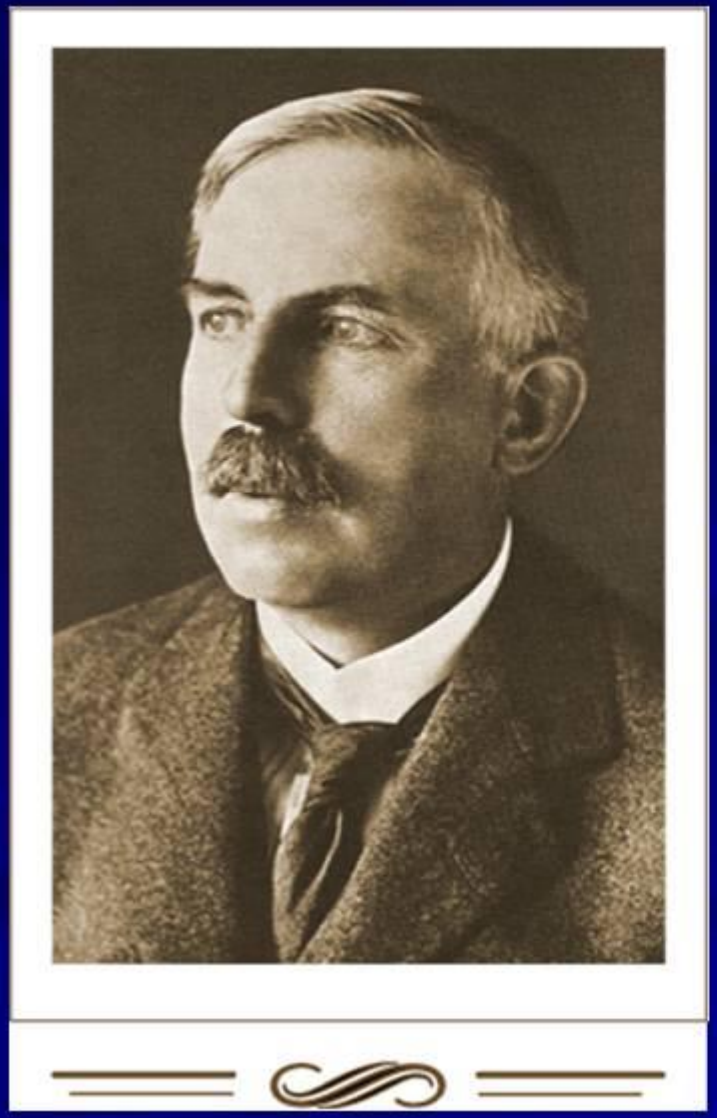
- В 1903 г. Томсон предложил модель атома, в которой положительный заряд считался распределенным в некоторой небольшой области пространства сферической формы, тогда как электроны вкраплены в этот заряд подобно изюму в пироге.
- Каждый электрон может совершать колебательные движения около своего положения равновесия.
- Положительный заряд шара равен по модулю отрицательному заряду электронов.
- Поэтому электрический заряд атома в целом равен нулю.:

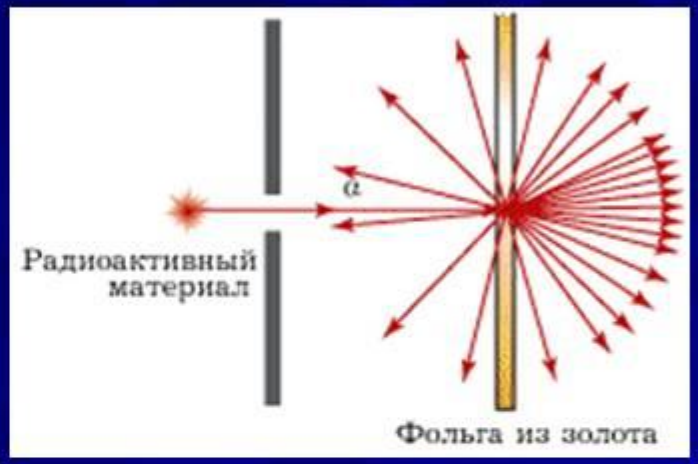


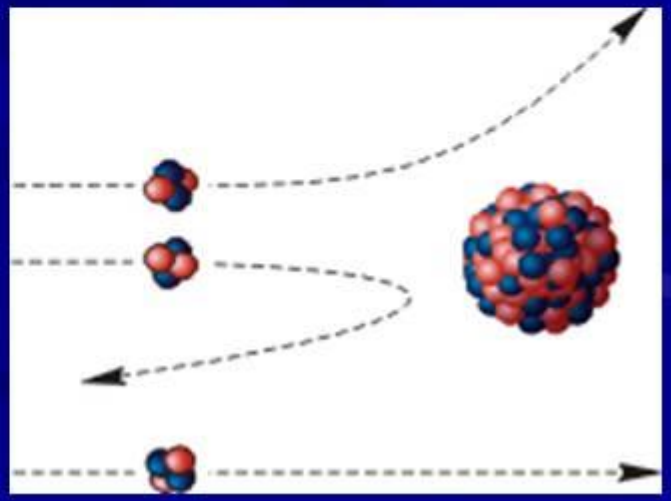




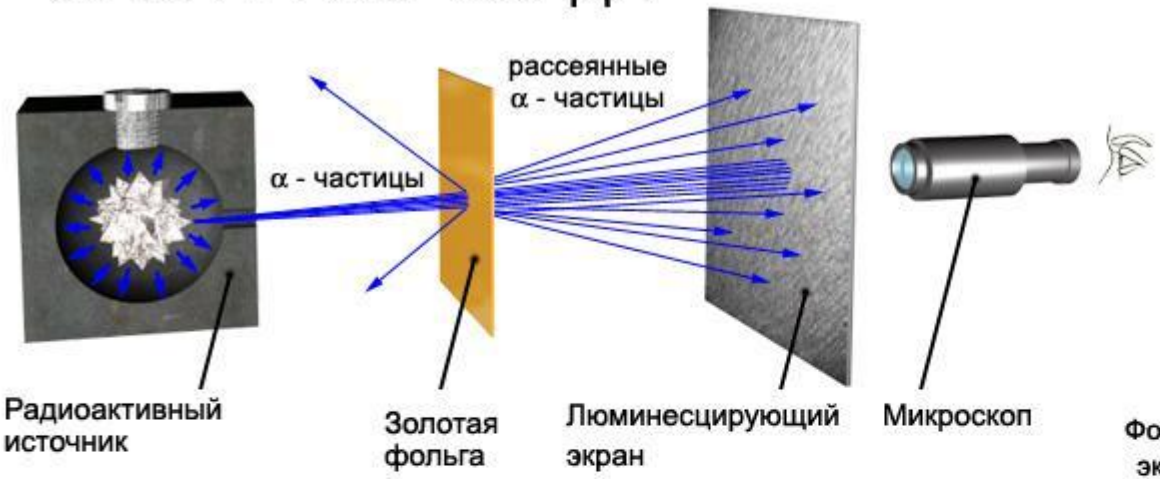
Эрнест Резерфорд (строение атома).

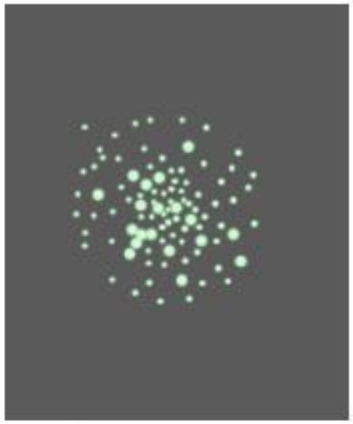




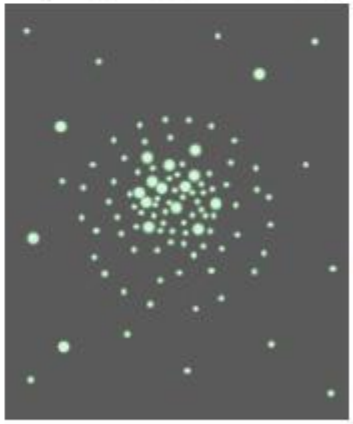


ОПЫТ РЕЗЕРФОРДА





Фотографии люминесцирующего экрана при отсутствии золотой фольги в потоке α - частиц и при ее внесении в поток



Каждая вспышка вызывается ударом α - частицы об экран

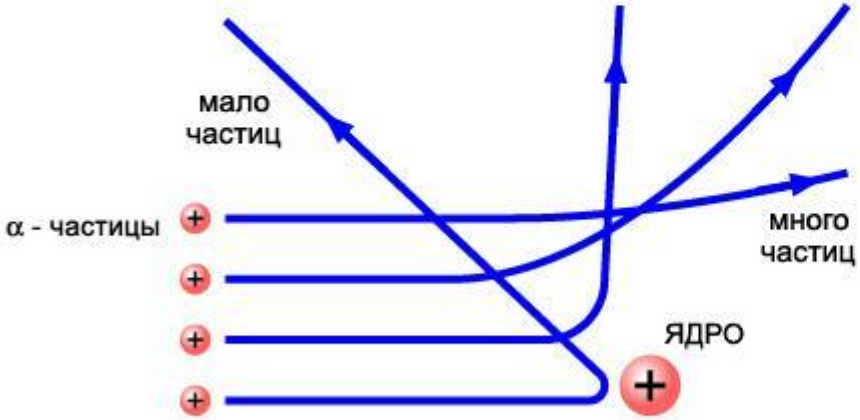


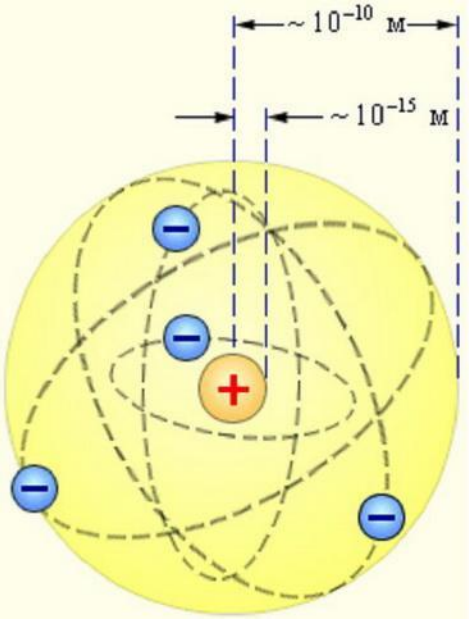
СХЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α - ЧАСТИЦ С ЯДРОМ

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Планетарная модель атома

- **1. в центре атома - положительно заряженное ядро:**
- заряд ядра $q = Z \cdot e$, где Z-порядковый номер элемента в таблице Менделеева, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл - элементарный заряд;
- размер ядра 10^{-13} см;
- масса ядра фактически равна массе атома.
- **2. электроны движутся вокруг ядра по круговым и эллиптическим орбитам, как планеты вокруг Солнца:**
- электроны удерживаются на орбите кулоновской силой притяжения к ядру, создающей центростремительное ускорение.

электроны движутся с большой скоростью, образуя ***электронную оболочку атома.***



- Современной теории строения атома предшествовали открытия:

1. Открытие квантования энергии (Планк , ***1900***)

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

2. Применение «старой квантовой теории» для описания строения и спектра атома водорода (Н . Бор , ***1913***)

3 «Волновая» («волноподобная»?) природа материи (Л . де Бройль ,***1924***).

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p}$$

4. Построение квантовой и волновой механики (В . Гейзенберг ***, 1925;)***

Принцип Гейзенберга: невозможно одновременно и точно определить координату и импульс электрона.- т.е электрон проявляет свойства волны.

5. Э . Шредингер ***, 1925–1926;*** волновое уравнение,

HΨ= E Ψ, где ***Ψ-*** *волновая функция электрона.*

6. Принцип Паули для многоэлектронных систем (В . Паули , *1925*)

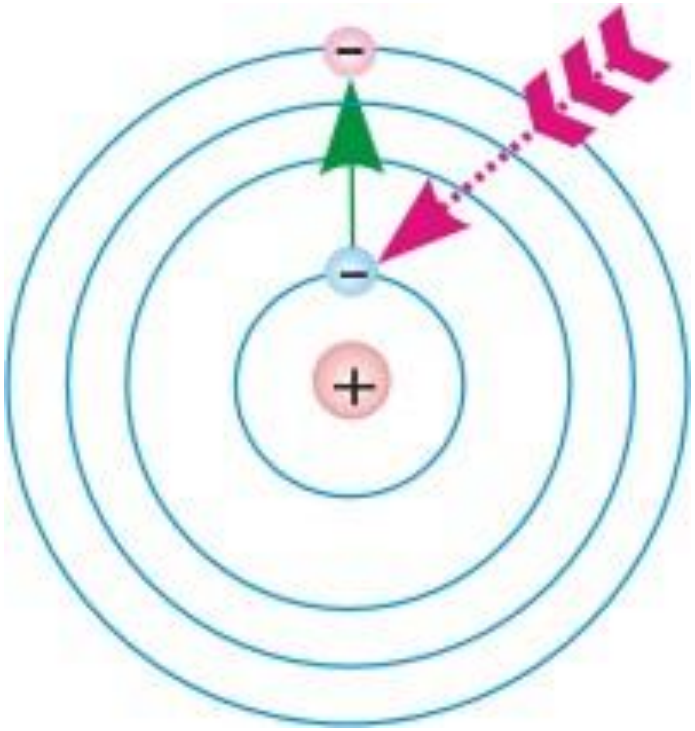
7. Орбитальная модель многоэлектронных систем (Д . Хартри , *1928;* В .А . Фок , *1930*)

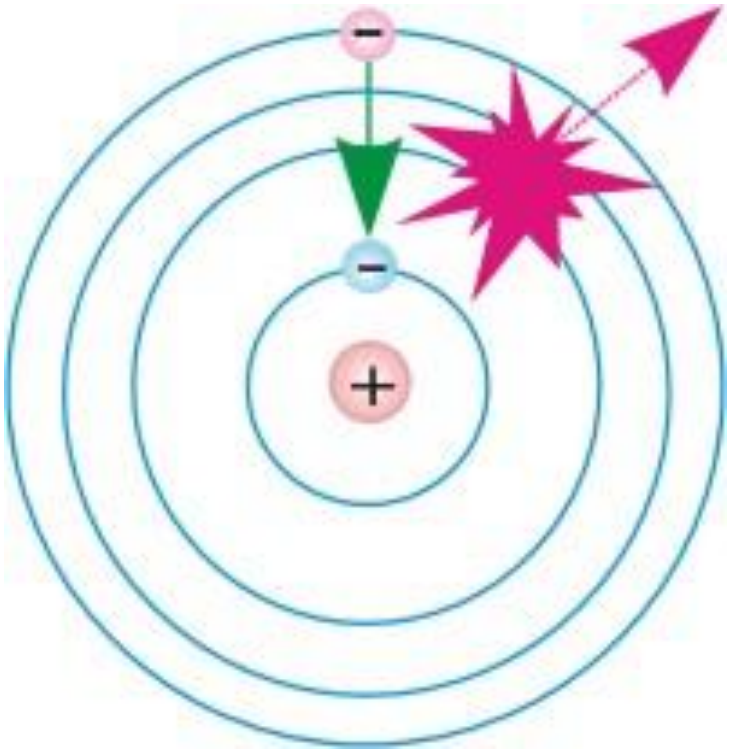
8. Компьютер для расчета строения атома (Д . Атанасов , *1943*)

- **Постулаты Бора.**
- **Первый постулат:**
  Атомы имеют ряд стационарных состояний соответствующих определенным значениям энергий: E1, E2...En. Находясь в стационарном состоянии, атом энергии не излучает, несмотря на движение электронов.
- **Второй постулат:**
  В стационарном состоянии атома электроны движутся по стационарным орбитам, для которых выполняется квантовое соотношение: $m \cdot V \cdot r = n \cdot h/2 \cdot p$ (1)
  где $m \cdot V \cdot r = L$ - момент импульса, n=1,2,3..., h- постоянная Планка.

- **Третий постулат:**
  Излучение или поглощение энергии атомом происходит при переходе его из одного стационарного состояния в другое. При этом излучается или поглощается порция энергии (***квант***), равная разности энергий стационарных состояний, между которыми происходит переход: $e = h \cdot u = Em - En$ (2)

- Схемы перехода атома

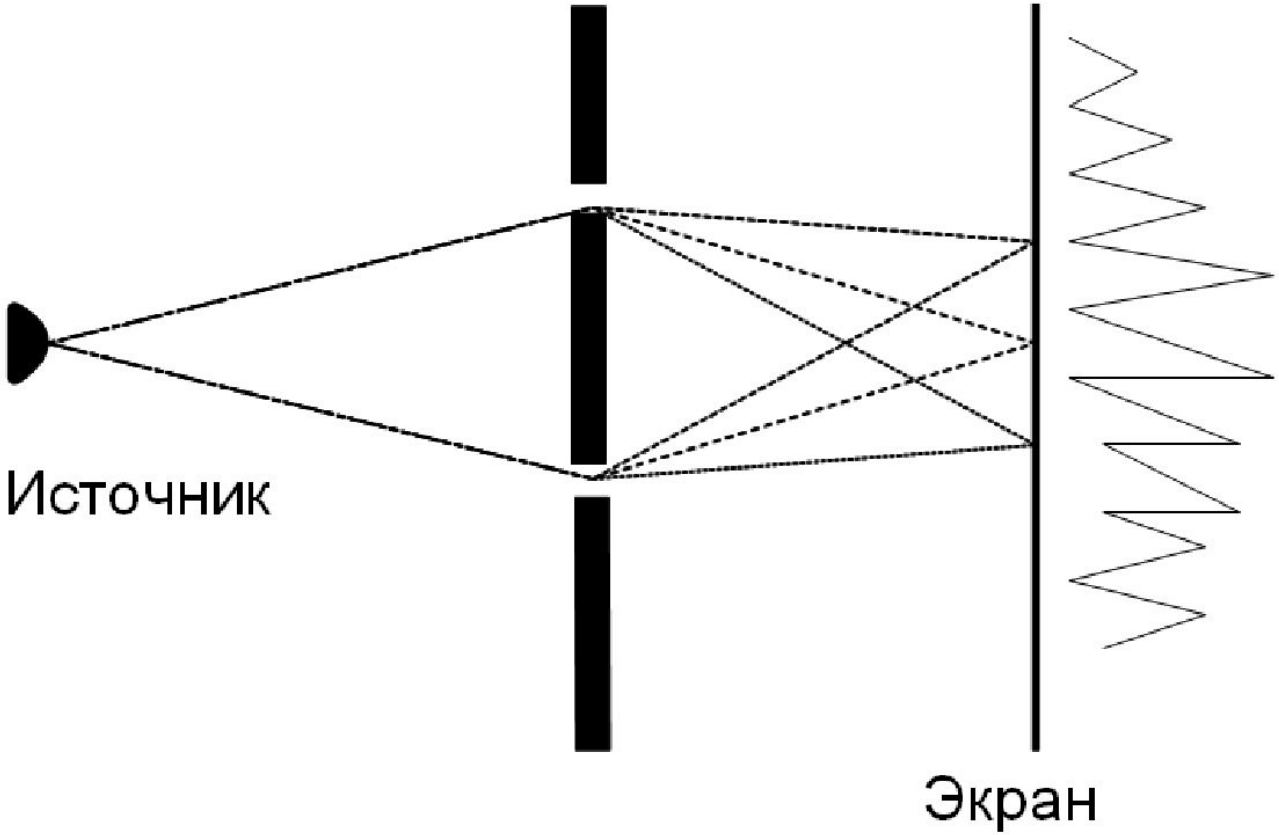




Квантово-механическая модель строения атома

В основу модели положена квантовая теория атома, согласно которой электрон обладает как свойствами частицы, так и свойствами волны. Другими словами, о местоположении электрона в определенной точке можно судить не точно, а с определенной долей вероятности. Поэтому *орбиты* Бора заменили *орбиталями.* ("электронные облака" - области пространства в которых существует вероятность пребывания электрона).

Предпосылки для квантово-механической модели



- **Уравнение Шредингера – фундаментальное уравнение квантовой механики**, которое описывает поведение электрона в атоме.

$$\boldsymbol{H}\,\psi = E \bullet \psi$$

- ***H*** – оператор Гамильтона или гамильтониан (оператор – это сложная функция, то есть функция от функции).
- *E* – полная энергия системы.
- Уравнение Шредингера точно решено только для атома водорода.

- **Решения уравнения Шредингера**
- ***Волновые функции*** ***Энергии***

- $\Psi 1(x, y, z, t)$ $E1$
- $\Psi 2(x, y, z, t)$ $E2$
- $\Psi 3(x, y, z, t)$ $E3$
- **...**
- **Физический смысл волновой функции**: $P(dV) = |\Psi(x,y,z)|^2 dV$

Волновая функция ψ характеризует свойства квантовой системы.

Особенности волновой функции:

-является функцией координат ψ (x, y, z);

- непрерывна;

- однозначна (т.е. для данного набора координат функция имеет одно значение);
- физический смысл: величина $|\psi|^2$ пропорциональна вероятности нахождения электрона вблизи точки с координатами (x, y, z) и называется **электронной плотностью**.
- **Область пространства, в которой вероятность нахождения электрона превышает 95%, называется атомной орбиталью**.

Квантовые числа.

Квантовые числа и их значения являются следствием решений уравнений Шредингера и условий однозначности, непрерывности и конечности, налагаемых на волновую функцию Ψ

Главное квантовое число n, определяет **энергетические уровни электрона** в атоме и может принимать любые целочисленные значения начиная с единицы:n= 1,2,3,…..

- ***l* - орбитальное квантовое число,** которое при заданном n принимает значения 0,1,2,3,…(n-1), т. е. всего n значений, и определяет **момент импульса электрона** в атоме. **l** определяет форму электронных орбиталей.

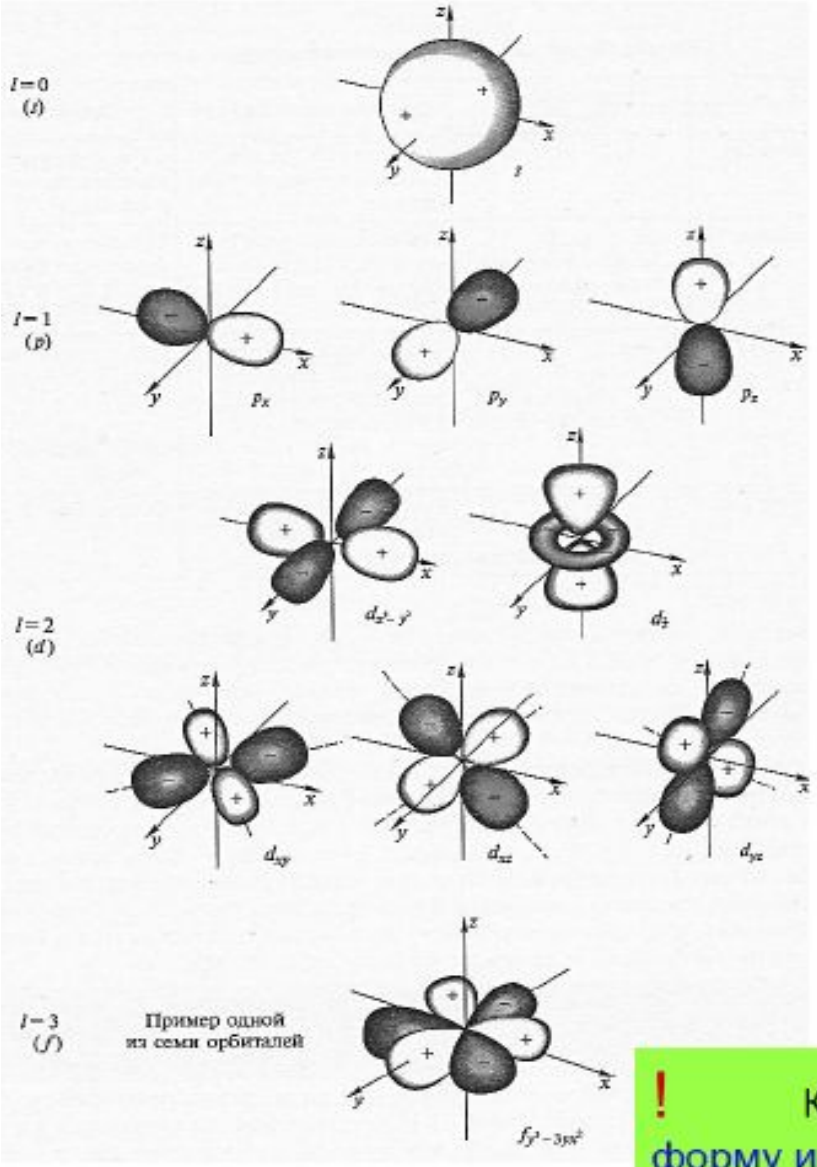
m- **магнитное квантовое число**,

Иначе: m определяет ориентацию электронной орбитали в пространстве.Может иметь в пространстве 2*l*+1 ориентации,

l=0; m=1 (т.е. один вариант);

l=1; m= -1, 0, 1

l=2; m=-2,-1,0,1,2



Побочное (орбитальное) квантовое число *l* (форма АО), *l* = 0, 1, 2, 3…n-1

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

- Для объяснения тонкой структуры спектральных линий американские физики Д. Уленбек (1900-1974) и С. Гаудсмит (1902-1979) предположили, что электрон обладает собственным неуничтожимым механизмом моментом импульса, не связанным с движением электрона в пространстве, - спином.
- m_s - магнитное спиновое квантовое число; оно может иметь только два значения: $m_s = \pm 1/2$

- Итак, состояние электрона в атоме однозначно определяется набором четырех квантовых чисел:
- главного n (n =1, 2, 3, ...),
- орбитального *l* (*l* = 0, 1, 2, ..., n-1),
- магнитного m_l (m_l = - *l*, ... - 1, 0, +1, , + *l*),
- магнитного спинового (m_s = + 1/2, - 1/2).

Распределение электронов в атоме по состояниям.

Принципы и правила.

1. **Принцип наименьшей энергии:** из всех возможных состояний электрон в атоме стремится занять состояние с наименьшей энергией.

   n=1- состояние с наименьшей энергией.

2. **Принцип Паули.** В атоме не может быть двух электронов с одинаковой энергией, т.е. с одинаковым набором квантовых чисел

- Атом водорода (протий). $_1H^1$

Ядро атома водорода состоит из одного протона. А атом водорода из одного протона и одного электрона.

Электронная формула атома водорода: $1s^1$, а иона водорода, т.е протона- $1s^0$.

Тяжелые изотопы водорода также содержат в ядре по оному протону, а на орбите по одному электрону.

Что же у них разное?

Атом гелия

- $_{+2}He)_2$ это схема строения атома.
- $1s^2$ это электронная формула атома.
- Здесь два s-электрона. Облака их одинаковой формы и при совмещении образуют общее двухэлектронное облако.
- Про такие *электроны* говорят, что они *спарены*.

- Литий. Z=3. 1. n=1,l=0, m_l =0, m_s=+1/2

  2. n=1,l=0, m_l =0, m_s=-1/2

  3. n=2 l=**0**, m_l =0, m_s=+1/2

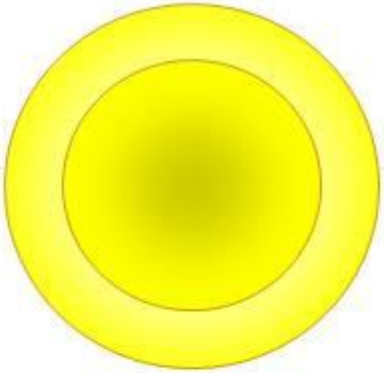
Почему l=0, а не 1? При n=2 , l=0,1

Первое правило Клечковского:

Из всех возможных состояний электрон в атоме стремится занять состояние с наименьшей суммой n+l

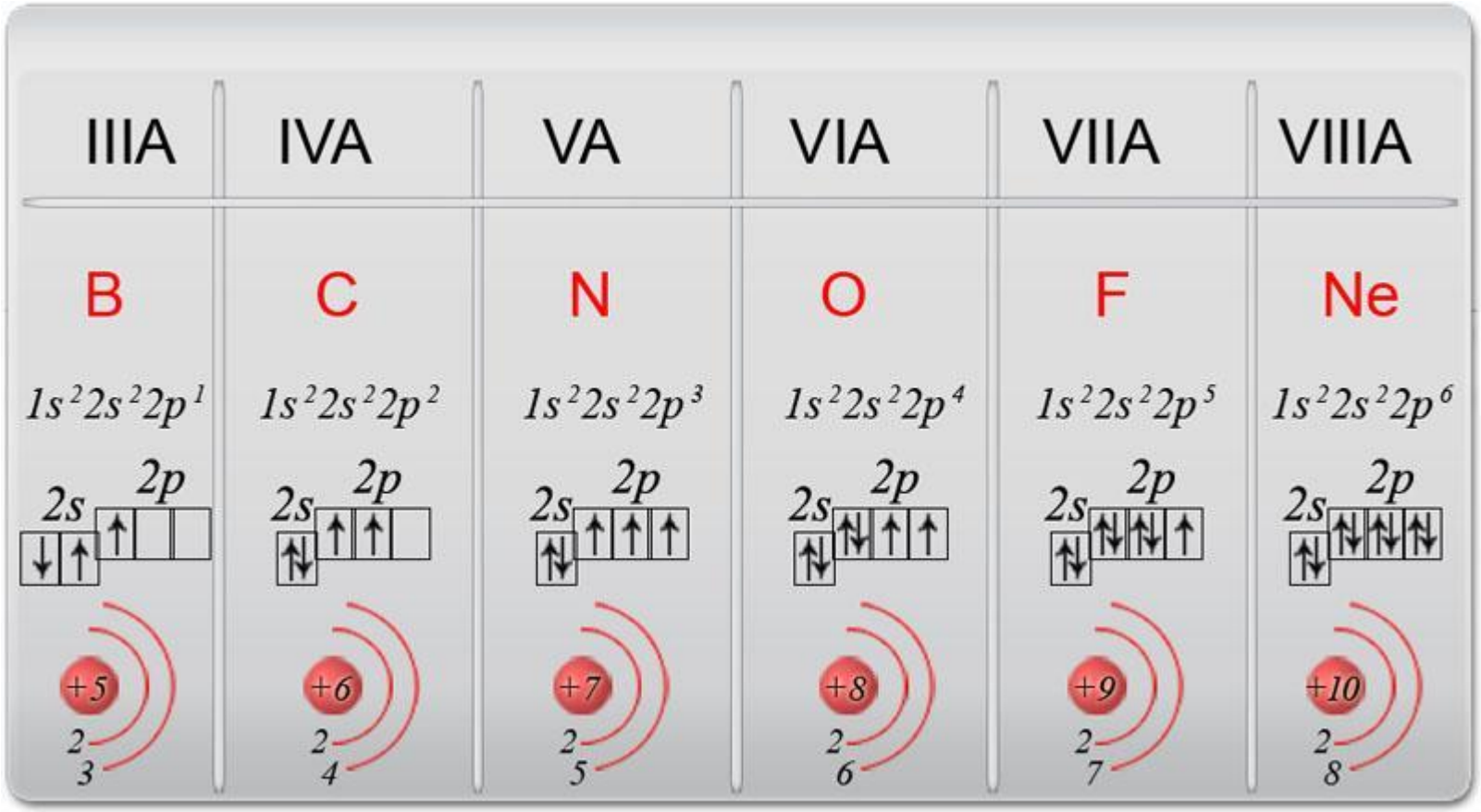
Li : $\mathbf{1s^2 2s^1}$

Атом бериллия



- $_{+4}Be\ )_2\ )_2$ это схема строения атома.
- $1s^2\ 2s^2$ это электронная формула.
- В этом атоме имеется два спаренных s-электрона во внутреннем слое и два спаренных s-электрона в наружном.

- Электронные формы атомов



- Почему у азота электроны на 3р-подуровне располагаются на разных орбиталях?

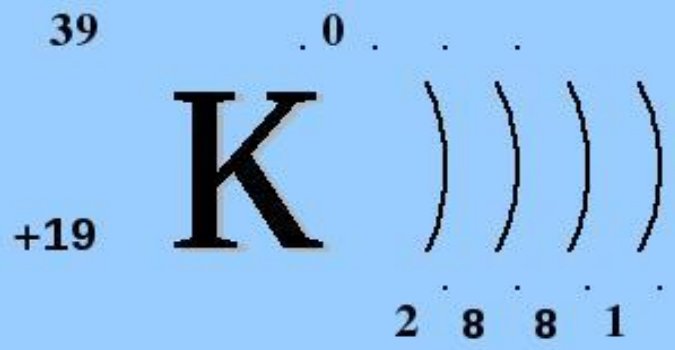
  Правило Хунда: в пределах подуровня электроны располагаются таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

  $\Sigma m_s = 1/2+1/2 +1/2=3/2$

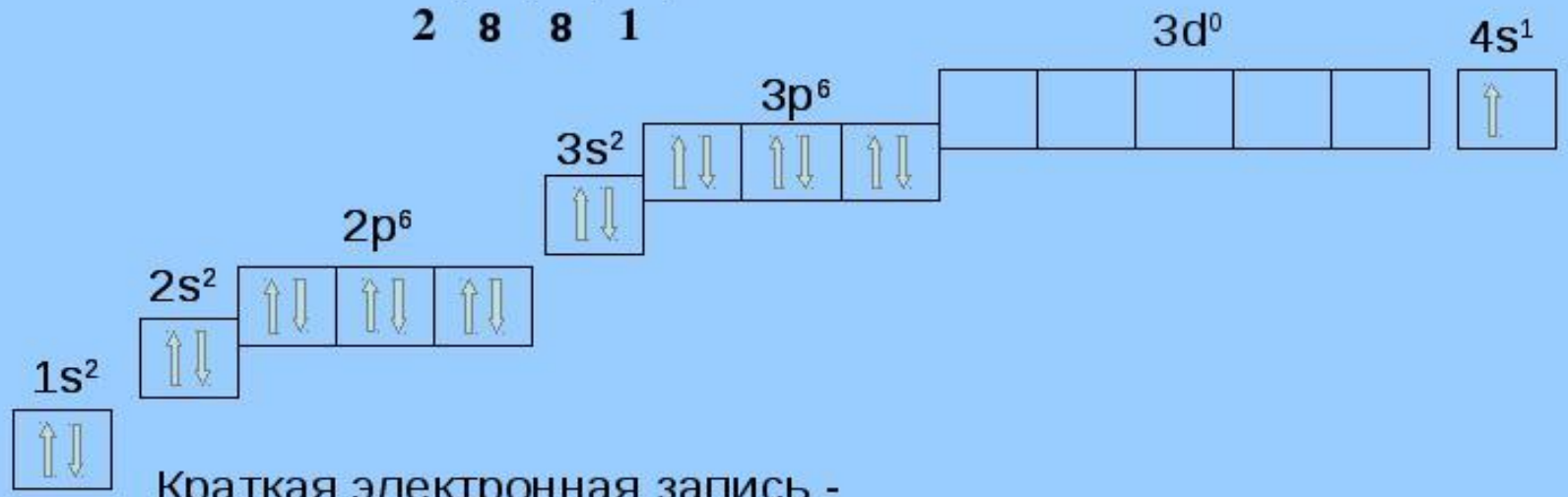
Атом хлора

- $_{+17}Cl\ )_2\ )_8\ )_7$ схема строения атома.
- $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ это электронная формула.
- Атом располагается в *III периоде*, и имеет *три энергетических уровня*.
- Атом располагается в VII группе, главной подгруппе - на внешнем энергетическом уровне 7 электронов.

Калий



e = 19 P = 19 N = 20



Краткая электронная запись - ____

Почему у калия последний внешний электрон располагается на 4s –орбитали, а не на 3d?

По первому правилу Клечковского.

3d- n+l=3+2=5 ; 4s- n+l= 4+0=4

$_{20}Ca : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0 4s^2$

Далее, скандий.

$_{21}Sc : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

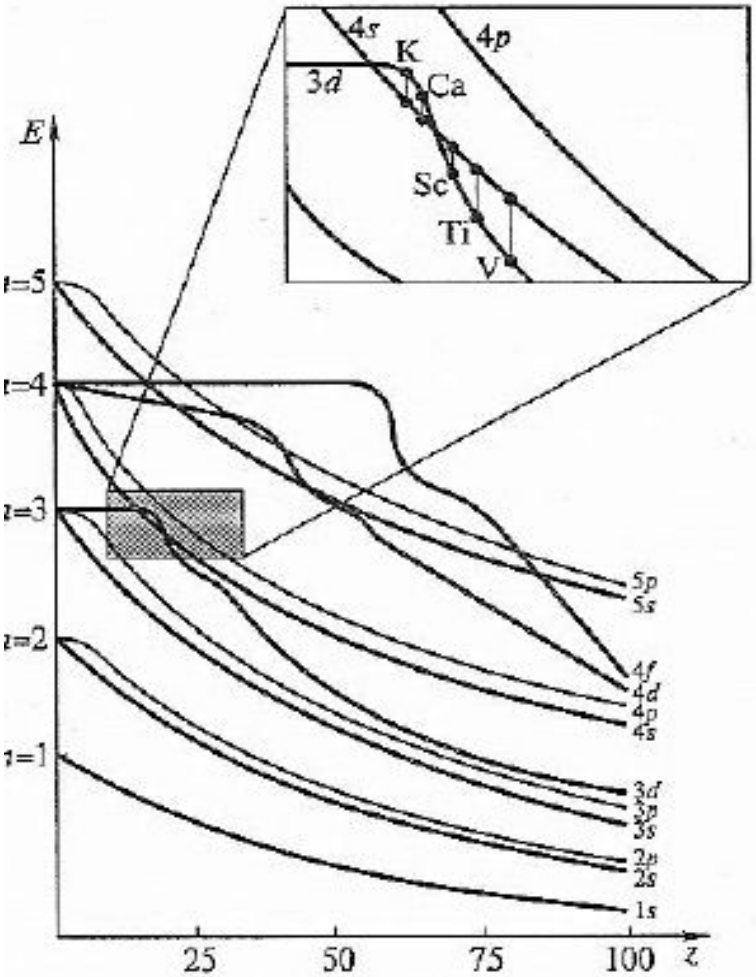
Почему **3d** (n+l=5), а не **4p** (n+l =5) ?

Второе правило Клечковского:

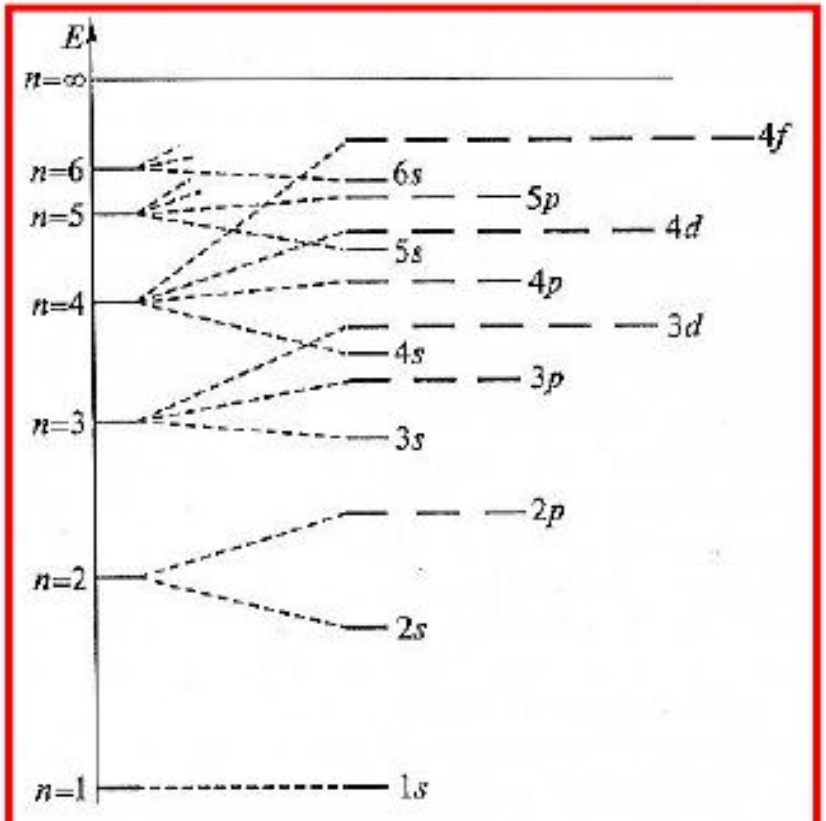
при одинаковой сумме n+l заполняются электронами орбитали с меньшим значением n.

Энергия орбиталей

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



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



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

$_{24}Cr$

напрашивается: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$,

но самом деле : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^5 4s^1}$.

Оказалось, что состояние с наполовину заполненным d-подуровнем является более устойчивым. То же относится и к состоянию с полностью заполненным d-подуровнем.

Поэтому у $_{29}Cu$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \mathbf{3d^{10} 4s^1}$

По этой причине медь может быть одновалентной, например, CuCl- монохлорид меди известное вещество при производстве печатных плат.

У элементов 5 периода практически то же самое , что и у элементов 4 периода.

6 период.

$_{55}Cs$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^0 6s^1$

4f: n+l=4+3=**7**; 5d: n+l=5+2=**7**; 6s: n+l=6+0=**6**

Таким образом начинает заполняться 6s-подуровень. У бария- $6s^2$, а далее начинается заполнение 4f-подуровня.

Правда у лантана …$5d^1 6s^2$, но у церия уже ……..$4f^2 6s^2$